

**Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский государственный технологический
университет»**

И.Н.Бакирова, Л.А.Зенитова

ГАЗОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Учебное пособие

**Казань
КГТУ
2009**



УДК 678.5-405.8

ББК 35.719

Бакирова, И.Н. Газонаполненные полимеры: Учебное пособие / И.Н.Бакирова, Л.А.Зенитова. –Казань: Изд-во Казан.гос.технол.ун-та, 2009. – 105 с.

ISBN 978-5-7882-0819-0

Приведены общие сведения о газонаполненных полимерах, рассмотрены способы их получения и вводимые в состав основные добавки, описаны методы переработки их в изделия, а также взаимосвязь макроструктурных параметров со свойствами. Отдельный раздел посвящен применению газонаполненных полимеров в различных отраслях промышленности.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология» (магистерские программы 24010068-13 «Химическая технология синтетического каучука» и 24010068-38 «Каталитические технологии в полимерной химии») и по направлению 220600 «Инноватика» (специальность 220601-65 «Инновационные технологии и материалы»), изучающих курсы «Современные полимерные материалы» и «Инновационные технологии и материалы». Может быть полезно для аспирантов, научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области исследования свойств полимерных материалов.

Подготовлено на кафедре технологии синтетического каучука Казанского государственного технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор
кафедры технологии строительных
материалов КГАСУ

Л.А.Абдрахманова

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой материаловедения,
сварки и структурообразующих технологий
КГТУ им. А.Н. Туполева

Э.Р.Галимов

© Казанский государственный технологический университет, 2009



СОДЕРЖАНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ	9
2 ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ..	11
2.1 Получение газонаполненных полимеров с помощью вспенивания	
2.1.1 Образование газовых пузырьков	13
2.1.2 Вспенивание за счет газов, выделяющихся в ходе взаимодействия компонентов полимерной композиции	14
2.1.3 Вспенивание за счет газов, выделяющихся при термическом разложении твердых веществ	15
2.1.4 Вспенивание за счет газов, выделяющихся при испарении легкокипящих жидкостей	20
2.1.5 Вспенивание газом, растворенным в полимере под давлением	24
2.1.6 Вспенивание за счет механического диспергирования газа	25
2.2 Получение газонаполненных полимеров без вспенивания	
2.2.1 Введение полых наполнителей	25
2.2.2 Вымывание растворимого наполнителя	26
2.2.3 Спекание термопластов	27
2.2.4 Соединение гофрированных листовых материалов	28



3 ОСНОВНЫЕ ИНГРЕДИЕНТЫ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

3.1 Катализаторы	32
3.2 Отвердители	34
3.3 Пластификаторы	36
3.4 Поверхностно-активные вещества	37
3.5 Антипирены	39
3.6 Стабилизаторы	40
3.6.1 Антиоксиданты	42
3.6.2 Светостабилизаторы	45
3.6.3 Антирады	47
3.7 Наполнители	47
3.8 Красители	50
3.9 Антистатика	53
3.10 Антимикробные агенты	54

4 МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВСПЕНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ИЗДЕЛИЯ

4.1 Прессовый метод	56
4.2 Беспрессовый метод	57
4.3 Метод литья под давлением	59
4.4 Метод экструзии	60
4.5 Метод заливки	61
4.6 Метод напыления	65

5 МАКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

5.1 Макроструктурные параметры	65
5.2 Основные свойства газонаполненных полимеров	
5.2.1 Механические свойства	71
5.2.2 Теплофизические свойства	74



5.2.3 Акустические свойства	76
5.2.4 Электрические свойства	76
5.2.5 Огнестойкость	77
5.2.6 Химическая стойкость	
5.3 Влияние макроструктурных параметров на свойства газонаполненных полимеров	
5.3.1 Механические свойства	79
.....5.3.2 Теплопроводность.....	82
.....5.3.3 Акустические свойства	86
.....5.3.4 Электрические свойства	87
.....5.3.5 Химическая стойкость	92

6 ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

6.1 Строительство	95
6.2 Транспортное машиностроение	97
6.3 Холодильная техника	98
6.4 Радиоэлектроника, электроника и электротехника ...	99
6.5 Легкая промышленность	100
6.6 Другие области техники	101

ЛИТЕАТУРА

105



ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ГП – газонаполненные полимеры
ГСЭ – газоструктурный элемент
ГО – газообразователь
ХГО – химический газообразователь
ФГО – физический газообразователь
ПАВ – поверхностно-активные вещества
 ρ_k – кажущаяся плотность
 σ_p – разрушающее напряжение при растяжении
 ϵ_r – относительное удлинение при разрыве
 $\sigma_{\text{разд}}$ – разрушающее напряжение при раздире
 $\sigma_{\text{сж}}$ – разрушающее напряжение при сжатии
 $\sigma_{\text{изг}}$ – разрушающее напряжение при изгибе
 $\sigma_{\text{адг}}$ – адгезионная прочность
Н – твердость
 $\epsilon_{\text{ост сж}}$ – остаточная деформация сжатия
 a – ударная вязкость
Э – эластичность по отскоку
 $\epsilon_{\text{ост}}$ – усталость при циклическом сжатии
 λ – коэффициент теплопроводности
 α_T – коэффициент линейного расширения
 β – коэффициентом звукопоглощения
 ϵ – диэлектрическая проницаемость
 $\text{tg } \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь
 ρ_V – удельное объемное электрическое сопротивление
 ρ_S – удельное поверхностное электрическое сопротивление
 $E_{\text{пр}}$ – электрическая прочность
W – водопоглощение
 φ – влагопоглощение



ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших научных и практических достижений химии и технологии высокомолекулярных соединений является создание газонаполненных полимеров. Эти материалы характеризуются благоприятным сочетанием нескольких важных технико-экономических факторов.

Во-первых, они отличаются легкостью, высокой удельной прочностью, прекрасными тепло-, электро- и звукоизоляционными свойствами, малым влаго- и водопоглощением.

Во-вторых, низкие значения кажущейся плотности обуславливают их наименьшую по сравнению с другими полимерными материалами полимероемкость изделий.

В третьих, многообразие способов их получения и переработки позволяет получать изделия любых форм и размеров как в стационарных условиях, так и непосредственно на месте применения

Перечисленные особенности способствуют быстрому росту производства газонаполненных полимеров и широкому применению их в различных отраслях промышленности. К 2010 г на долю пеноматериалов придется более 30 % всех выпускаемых в мире пластмасс против 6 % в 1975 г.

В настоящее время газонаполненные полимеры получают практически из всех известных полимеров. При этом основу их промышленного ассортимента составляют пенополиуретан (~ 60 % от общего объема выпуска), пенополистирол, пенополивинилхлорид и пенополиолефины.

Бурно развивающаяся промышленность газонаполненных полимеров требует подготовки квалифицированных кадров, которым необходима учебно-методическая литература. Предлагаемое пособие призвано помочь молодым специалистам



получить теоретические и практические знания в обозначенной области.

В книге приведены общие сведения о газонаполненных полимерах*, рассмотрены способы их получения и вводимые в состав основные добавки, описаны методы переработки их в изделия, а также взаимосвязь макроструктурных параметров со свойствами. Отдельный раздел посвящен применению газонаполненных полимеров в различных отраслях промышленности.

*В пособии не рассматриваются газонаполненные материалы на основе резин.



1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Газонаполненные полимеры (ГП) представляют собой композиционные материалы, состоящие из полимерной матрицы, наполненной газовыми включениями. Газовая фаза в таких материалах распределена в полостях, называемых ячейками. Ячейки могут иметь форму сфер, многогранников, вытянутых капилляров и др. с размером от нескольких микрон до нескольких миллиметров.

Наряду с понятием газовой ячейки используют также понятие газоструктурный элемент (ГСЭ), под которым подразумевают элементарный объем газовой и твердой фазы, повторяющийся с определенной периодичностью во всем объеме пеноматериала. Термин ГСЭ более точно отражает морфологическую структуру ГП, поскольку он характеризует не только форму и размер газовой ячейки, но и размер, и конфигурацию межячейкового пространства, заполненного полимерной массой, т.е. стенки и ребра ячеек.

В зависимости от того, какое строение имеет ГСЭ ГП материалы классифицируют на следующие типы:

- ячеистые (пенопласты), содержащие изолированные ГСЭ;
- пористые (поропласты), содержащие сообщающиеся ГСЭ;
- синтактные или микробаллонные пеноматериалы, ГСЭ которых представляют собой газовую фазу, заключенную в сферическую оболочку из монолитного материала (микросферы или микробаллоны из стекла, керамики, полимеров и других материалов), а твердая фаза состоит из этой оболочки и межсферического пространства, заполненного полимером;
- сотовые пластики, ГСЭ которых состоят из газовой фазы, заключенной в объем многогранника, а твердая фаза



представлена или двумя материалами, например, гранями из бумаги или ткани и полимерного связующего, или только связующим;

- пеноматериалы со смешанным типом ГСЭ.

Соотношение твердой и газовой фаз характеризуется в ГП величиной кажущейся плотности (ρ_k). В зависимости от значений ρ_k различают материалы легчайшие ($\rho_k = 3\text{--}50 \text{ кг/м}^3$), легкие ($\rho_k = 50\text{--}150 \text{ кг/м}^3$), средние ($\rho_k = 150\text{--}400 \text{ кг/м}^3$), тяжелые ($\rho_k = 400\text{--}700 \text{ кг/м}^3$) и сверхтяжелые ($\rho_k > 700 \text{ кг/м}^3$).

ГП могут различаться размерами ячеек и их распределением в объеме полимера. На рис. 1а показано равномерное распределение одинаковых по размеру ячеек. На рис. 1б представлено распределение ячеек, согласно которому размер ячеек уменьшается от центра изделия к его краям. Такие материалы называются интегральными (рис.1).

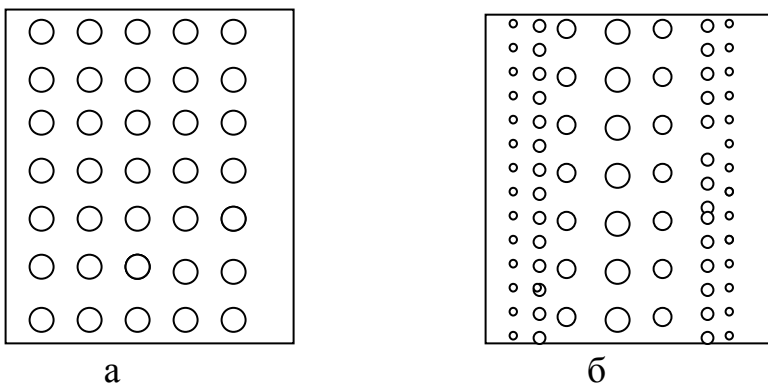


Рис. 1 Распределение пор по размерам: а) равномерное; б) интегральный пенопласт.

ГП по отношению к напряжению сжатия при 50%-ной деформации делятся на эластичные, жесткие и полужесткие. Эластичные – это материалы с напряжением сжатия при 50%-



ной деформации менее 0,001 МПа, жесткие – более 0,15 МПа, полужесткие материалы занимают промежуточное положение.

ГП отличаются и химической природой вспениваемого полимера. В настоящее время обсуждаемые материалы получают практически из всех известных полимеров линейной (термопласты) и сетчатой (реактопласты) структуры. Из термопластичных полимеров используют полистирол, поливинилхлорид, полиолефины, поликарбонат, полиметилметакрилат и др., из реактопластов – полимерные композиции из полиэфиризоцианатов, фенолформальдегидных, эпоксидных и других олигомеров.

2 ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Технология получения ГП включает следующие стадии:

- *приготовление композиции;*
- *введение газовой фазы в полимерную матрицу;*
- *фиксация ячеистой структуры.*

Приготовление композиций заключается в смешении форполимерных, олигомерных или полимерных соединений, составляющих скелетную основу будущего пеноматериала, с соединениями, несущими в себе газовую фазу или потенциально способными образовывать газообразные продукты в принятых условиях переработки (газообразователи, вспенивающие агенты, полые наполнители и т.п.). Кроме этих компонентов в состав композиции могут входить некоторые целевые добавки: катализаторы, инициаторы процессов полимеризации или сшивки, эмульгаторы, стабилизаторы и регуляторы ячеистой структуры (поверхностно-активные вещества различной природы), пластификаторы, модифицирующие агенты, наполнители, антипирены, красители, антимикробные добавки и др. Соотношение этих ингредиентов изменяется в широком



диапазоне, исходя из требований к химико-технологическим параметрам процесса переработки и качеству изготавливаемого пенополимера.

Для *введения газовой фазы* в полимерную среду применяют два способа. Первый способ осуществляется со вспениванием, второй - без вспенивания.

Газонаполнение с помощью вспенивания происходит за счет:

- 1) газов, выделяющихся в результате химического взаимодействия компонентов полимерной композиции;
- 2) газов, выделяющихся при термическом разложении твердых веществ, введенных в состав исходной композиции.
- 3) паров, выделяющихся при испарении легкокипящих жидкостей, введенных в состав исходной композиции;
- 4) газа, выделяющегося в результате снятия повышенного давления, при котором происходило насыщение газом композиции, находящейся в вязкотекучем состоянии;
- 5) механического диспергирования газа в полимерную композицию, находящуюся в вязко-текучем состоянии, при нормальном давлении (механическое вспенивание).

Первые четыре метода вспенивания предполагают, что источник газа находится в массе самого полимера. По пятому методу газ вводится в жидкий полимер из вне (механическое взбивание воздуха или других газов).

Методы получения пенополимеров за счет газов, образующихся за счет химического взаимодействия реагентов или в результате термораспада твердых веществ, относятся к химическому вспениванию. Наполнение газом за счет испарения легкокипящих жидкостей; вследствие сброса повышенного давления, при котором происходило насыщение композиции; посредством механического взбивания относятся к физическому вспениванию.



По второму способу газонаполнение осуществляется:

- 1) введением в жидкую композицию полых наполнителей – микросфер, содержащих газ;
- 2) удалением (вымыванием, выжиганием, сублимацией и т.п.) частиц твердого материала, предварительно введенного в состав исходной композиции;
- 3) спеканием неуплотненных пористых или монолитных гранул;
- 4) соединением заранее приготовленных гофрированных листовых материалов.

После газонаполнения полимера необходима последующая *фиксация* ячеистой структуры, т.е. перевод короткоживущей дисперсной системы «жидкость – газ» в «безгранично долго живущую» систему «твердое тело – газ». Этот переход осуществляется всегда по одному принципу – увеличение вязкости жидкой полимерной матрицы до потери текучести. Потеря текучести может быть реализована физическими и химическими методами.

«Физическая» фиксация ячеистой структуры предполагает охлаждение расплава термопласта. При этом химическая структура полимерной матрицы не изменяется.

«Химическая» фиксация ячеистой структуры предполагает образование сетчатых полимеров за счет физического (например, радиационного) или химического сшивания макромолекулярных цепей.

2.1 Получение газонаполненных полимеров с помощью вспенивания

2.1.1 Образование газовых пузырьков

Формирование газовой фазы в полимере при вспенивании включает последовательное протекание нескольких стадий. На



первой стадии выделяющийся или вводимый извне газ растворяется в жидкой фазе с образованием насыщенного, а затем пересыщенного раствора. Далее происходит зарождение частиц газовой фазы с последующим их ростом до индивидуальных пузырьков.

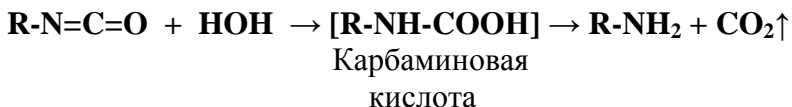
Пересыщенный раствор является необходимым, но не достаточным условием возникновения газовой фазы. Гомогенная система в пересыщенном состоянии теоретически может находиться бесконечно долго. Для возникновения зародышей газовой фазы необходимо наличие в композиции поверхности раздела. Готовые (искусственно введенные) поверхности раздела, называемые нуклеиатами, являются центрами, на которых происходит адсорбция молекул растворенного газа и рост газовых пузырьков. В качестве нуклеиатов могут выступать твердые частицы, стенки сосуда, мелкие пузырьки газа, вводимые извне, капли нерастворяющейся жидкости, поверхность мешалки и т.п. Примерами твердых нуклеиатов являются технический углерод, сульфат кальция, диоксиды кремния и титана, кизельгур (диатомит), каолин, алюминиевая пудра и т.д. Так, при получении пенополиэтилена вводят порошки металлов, пенополистирола – карбонат кальция с размером частиц не более 5 мкм.

2.1.2 Вспенивание за счет газов, выделяющихся в ходе взаимодействия компонентов полимерной композиции

Этот метод положен в основу получения пенополиуретанов (ППУ) из полиолов и диизоцианатов или полиизоцианатов, с добавлением в систему воды, ПАВ и катализаторов. При образовании ППУ параллельно протекают процессы структурирования полимера за счет реакций образования



уретановых, мочевиновых, аллофанатных и биуретовых связей и газовыделения за счет взаимодействия диизоцианата с водой с выделением диоксида углерода, который и вспенивает полимер:



где **R** – остаток полиизоцианата.

От соотношения скоростей этих реакций зависят время подъема пены и ее отверждение, а также кажущаяся плотность, прочность и другие свойства ППУ. Чрезмерно быстрое протекание процесса структурирования приводит к формированию пеноматериала с повышенной плотностью. Наоборот, значительное опережение процесса газовыделения обуславливает разрушение стенок образующихся ячеек, газ улетучивается и происходит коллапсирование (оседание) пены. Поэтому при получении ППУ необходимо строго соблюдать баланс скоростей структурирования и газообразования. На практике это осуществляется регулированием соотношения реагентов, правильным выбором типа и количества катализатора, а также природой и концентрацией ПАВ.

2.1.3 Вспенивание за счет газов, выделяющихся при термическом разложении твердых веществ

На основе данного метода созданы крупнотоннажные производства пенополиэтилена, пенополипропилена, пенополивинилхлорида, пенополистирола и др. пенополимеров. В качестве газообразователей (ГО) в этом методе используют главным образом твердые вещества, которые в результате термического разложения выделяют газообразные продукты.



Эти вещества называют химическими газообразователями (ХГО).

ХГО должен удовлетворять следующим требованиям:

1. Температура разложения ХГО должна быть близка к температуре плавления вспениваемого полимера, т.е. лежать в области температур переработки полимера.
2. Термическое разложение ХГО должно происходить в узком интервале температур.
3. Скорость выделения газа должна быть достаточно высокой и поддаваться регулированию температурой и давлением.
4. Выделяющийся газ должен быть инертным.
5. Негазообразные продукты разложения не должны влиять на свойства получаемого пенополимера (пластификация, деполимеризация, деструкция) и окрашивать его, вызывать коррозию оборудования, должны быть нетоксичными, не должны иметь запаха.
6. Разложение ХГО не должно сопровождаться выделением большого количества тепла во избежание инициирования процесса деструкции полимера.
7. ХГО должен хорошо диспергироваться в полимере.
8. Выделяющийся газ должен иметь низкую растворимость в полимере.
9. ХГО должен быть устойчивым при хранении и транспортировке, иметь низкую стоимость.

Следует отметить, что среди промышленно производимых ХГО нет таких, которые удовлетворяли бы всем перечисленным требованиям.

Важнейшими характеристиками всех ГО, в том числе и ХГО, являются следующие:

1. Газовое число – количество газа (в мл или см³), выделяющегося при разложении одного грамма



газообразователя в единицу времени (1 мин) при температуре максимального газовыделения. Обычно газовое число лежит в интервале 100-200 см³/г.

2. Начальная температура разложения твердых ГО и температура кипения жидких ГО.
3. Температурный интервал максимальной скорости разложения (кипения).
4. Скорость газовыделения.
5. Давление, создаваемое газом.

В качестве ХГО применяют как неорганические, так и органические соединения.

Неорганические ГО. Неорганические ГО применяют главным образом в производстве пенорезин и в меньшей степени в производстве пенопластмасс.

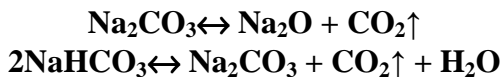
Из этой группы наибольшее применение получили карбонаты и гидрокарбонаты аммония и натрия. Термическая диссоциация карбоната аммония происходит при 30-40 °С, гидрокарбоната аммония при 60 °С с выделением аммиака и углекислого газа:



Разложению этих соединений протекает с высокой скоростью, что приводит к получению материала с крупноячеистой структурой. Кроме того, карбонат аммония недостаточно стабилен и частично разлагается при хранении и транспортировке, что является серьезным недостатком этого ГО.

Карбонаты и гидрокарбонаты натрия являются менее активными ГО и разлагаются при температурах выше 100 °С согласно схеме:





Учитывая особенности разложения карбоната аммония и гидрокарбоната натрия на практике применяют их смесь, например, при вспенивании некоторых марок пенополивинилхлорида в состав рецептуры вводят 12 м.ч. карбоната аммония и 8 м.ч. гидрокарбоната натрия на 100 м.ч. поливинилхлорида. В этом случае не происходит слишком быстрого разложения ХГО, что позволяет получать пеноматериалы с достаточно равномерной структурой

Достоинства неорганических ХГО:

- доступность и низкая стоимость;
- не оказывают пластифицирующего действия на полимер, что повышает его теплостойкость.

Недостатки:

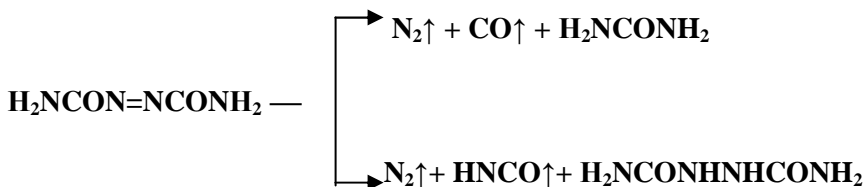
- обратимость реакции газообразования;
- плохая совместимость с органическими полимерами;
- низкие температуры разложения, которые ниже температур размягчения полимера.

Органические ГО. В качестве органических ГО наибольшее применение нашли следующие классы соединений: азосоединения: $\text{R-N=N-R}'$; N-нитрозосоединения: R-N(NO)-R ; сульфогидразиды: $\text{R-SO}_2\text{NHNH}_2$; производные мочевины: $\text{R-NH-CO-NH-R}'$; азиды кислот: R-CON_3 и ряд др. соединений.

В промышленности чаще всего применяются азосоединения, из которых наибольшее практическое значение получил азодикарбонамид (АКА), выпускаемой под торговой маркой ЧХЗ-21. Температура его разложения в зависимости от чистоты лежит в интервале 190-240 °С, газовое число 230-270 мл/г, а в присутствии катализаторов разложения – до 430 мл/г.



В зависимости от условий процесса термический распад может протекать по одному из двух направлений:



Образовавшиеся в первом случае мочевины, во втором – гидразокорбоксамид подвергаются дальнейшим превращениям. Порофор АКА применяют при вспенивании полиолефинов, поливинилхлорида, полиамидов, полиэпоксидов, полисилоксанов и других полимеров.

Преимущества органических ХГО по сравнению с неорганическими:

- необратимость реакции газовой выделения;
- температура разложения, близка к температуре переработки полимера;
- хорошо совмещаются с компонентами полимерной композиции.

Недостатки:

- негазообразные продукты термического разложения органических ХГО могут пластифицировать полимер, что снижает его термостойкость;
- часто изменяют цвет полимера;
- высокая стоимость и в ряде случаев токсичность.



2.1.4 Вспенивание за счет газов, выделяющихся при испарении легкокипящих жидкостей

Легколетучие жидкости, называемые физическими газообразователями (ФГО), используют для получения пенопластов на основе полиуретанов, полиолефинов, полистирола, поливинилхлорида, фенольных смол и др.

К ФГО относятся алифатические углеводороды (бутан, пентан, гексан), циклические углеводороды (циклопентан, циклопентен, метилциклопентен и др.), галогенированные углеводороды (метиленхлорид, дихлорэтан) в т.ч. фреоны: трихлорфторметан CCl_3F (фреон-11), дихлордифторметан CCl_2F_2 (фреон-12), хлортрифторметан (фреон-13) и др., ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол и др.), низкокипящие спирты, простые эфиры, кетоны.

ФГО должен удовлетворять следующим требованиям:

1. В жидком состоянии должен быть инертным, т.е. не влиять на свойства полимера и других компонентов композиции.

2. Легко растворяться в расплаве полимера.

3. В газообразной форме должен быть термостойким и химически инертным.

4. В газообразной форме должен иметь более низкую скорость диффузии в полимере по сравнению с воздухом;

5. Иметь высокую летучесть при нагревании.

6. Не оказывать корродирующего действия на оборудование.

7. Должен быть не горючим, не токсичным, без запаха

8. Быть экономически доступным.

В процессе вспенивания полимеров с помощью низкокипящих жидкостей необходимо принимать во внимание

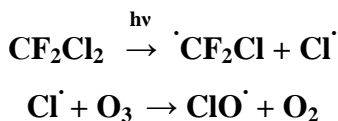


их отрицательный тепловой эффект..

Свойства наиболее распространенных ФГО приведены в табл. 1.

Алифатические углеводороды используются главным образом для производства пенополистирола. Они доступны и малотоксичны. Однако, применение указанных ФГО сдерживается их легкой воспламеняемостью.

Большая часть фреонов применяется в производстве ППУ. Фреоны (их также называют хладонами) также используют для вспенивания полистирола и полиэтилена. Широкое применение фреонов обусловлено их негорючестью, малой токсичностью, инертностью. Они обеспечивают хорошие теплоизоляционные свойства пенопластов. В то же время некоторые хлорсодержащие фреоны при УФ облучении выделяют атомарный хлор, который взаимодействует с молекулами озона:



В стратосфере это приводит к снижению концентрации озона (так называемые озоновые дыры). В свою очередь, «истощение» озонового пояса Земли, экранирующего ее поверхность от губительного действия солнечной радиации, может привести к учащению случаев заболевания людей раком кожи. В связи с этим промышленное применение фреонов уменьшается. В 1985 году была подписана Венская конвенция по защите озонового слоя, а в 1987 году в Монреале принят Протокол, в котором определен перечень озonoактивных фреонов и намечены



Таблица 1

Физико-химические свойства некоторых физических газообразователей

Соединение	Усл. обозн.	ММ	Пло (°С)
Пентан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-	72	0,62
Изопентан $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-	72	0,61
Циклопентен C_5H_8	-	68	0,77
Гексан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-	86	0,65
Метиленхлорид (CH_2Cl_2)	-	85	1,32
Трихлорфторметан (CFCl_3)	Фреон 11	137	1,47
Дихлордифторметан (CF_2Cl_2)	Фреон 12	121	1,29
Дифторхлорбром (CF_2ClBr)	Фреон 12В1	165	1,88
Дифтордихлорметан (CF_2Cl_2)	Фреон 12В2	210	2,28
Трифторхлорметан (CF_2Cl_2)	Фреон 13	104	1,29
Тетрафторметан (CF_4)	Фреон 14	88	1,63
Фтордихлорметан (CHFCl_2)	Фреон 21	103	1,42
1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан $(\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2)$	Фреон 113	187	1,58
1,1,2,2-тетрафтор-1,2-дихлорэтан $(\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl})$	Фреон 114	171	1,47
1,1,1,2-тетрафтор-2-хлорэтан $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl})$	Фреон 115	154	1,69
1,1,1-трифтор-2,2-дихлорэтан $(\text{CF}_3\text{CHCl}_2)$	Фреон 123	152	1,47
1,1,2,2-тетрафторэтан $(\text{CF}_2\text{HCHF}_2)$	Фреон 134	102	
Октафторпропан $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3)$	Фреон 218	188	1,35



сроки обязательного сокращения объемов их производства. Это фреоны CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_2ClBr , CF_3Br , $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$, $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ Ввиду этого ведутся разработки новых экологически безопасных фреонов на основе этана (типа CF_3CHCl_2 , CF_2HCHF_2 и др.), обладающих необходимыми эксплуатационными свойствами и легко разрушающихся в атмосфере с образованием малоактивных веществ. Однако, следует отметить, что до сих пор не разработано ни одного физического газообразователя, который мог бы полноценно заменить фреоны CFCl_3 и CF_2Cl_2 .

Сравнивая свойства ХГО и ФГО, следует отметить, что и те и другие имеют и достоинства, и недостатки:

- негазообразные продукты распада ХГО иногда вызывают нежелательные изменения структуры пеноматериала (сшивание, деструкцию и др.), тогда как ФГО инертны по отношению к вспениваемому материалу;
- вспенивающая способность, т.е. газовое число, ФГО ниже чем у многих ХГО; поэтому для создания легких пенопластов требуется большее количество ФГО, что неизбежно приводит к удорожанию пеноматериала;
- при использовании ФГО размеры ГСЭ больше, чем в случае ХГО, что затрудняет получать мелкопористые пеноматериалы;
- для получения мелкоячеистой структуры с помощью ФГО необходимо использовать нуклеиаты (твердые частицы), в то время как ХГО, будучи твердыми частицами, способны выполнять сами роль зародышобразователей;
- ФГО требует специального оборудования для формования и хранения.

На сегодняшний день не существует «универсальных» ФГО и ХГО; в каждом конкретном случае выбор ГО должен



быть технологически целесообразным и экономически оправданным.

Отсутствие «универсальных» ГО послужило посылкой создания комбинированных порообразователей, сочетающих преимущество одних ГО и нивелирующих недостатки других.

2.1.5 Вспенивание газом, растворенным в полимере под давлением

Этим методом получают пенопласты на основе полиолефинов, поливинилхлорида и полистирола.

Суть метода заключается в насыщении полимерной композиции, находящейся в вязкотекучем состоянии, газом при повышенном давлении. Под давлением происходит растворение газа в композиции до образования насыщенного раствора. При последующем сбросе давления и повышении температуры растворимость газа резко снижается и он начинает выделяться в виде газовых пузырьков. Возникающая ячеистая структура фиксируется «физическими» или «химическими» способами, в зависимости от структуры образующегося полимера.

В рассматриваемом методе в качестве вспенивающих агентов используются собственно газы: воздух, аммиак, диоксид углерода, азот, водород, гелий и др. которые, как и легколетучие жидкости относятся к ФГО. При выборе режима насыщения композиции газом следует учитывать, что для легко растворимых газов (NH_3 , CO_2) требуется создание невысоких давлений. В случае трудно растворимых газов (N_2 , H_2 , He и др.) требуется создание более высокого давления.



2.1.6 Вспенивание за счет механического диспергирования газа

Для получения пенопластов путем механического вспенивания используют композиции с низкой вязкостью, каковыми являются растворы, эмульсии и суспензии полимеров. В состав композиции вводят поверхностно-активные вещества, способствующие равномерному распределению пузырьков пены в объеме «жидкого» полимера и обеспечивающие устойчивость пены. Вспенивание осуществляется в вертикальном цилиндрическом аппарате, снабженном высокоскоростным перемешивающим устройством. В нижнюю часть аппарата при перемешивании подается сжатый воздух или азот. Взбитая пена через штуцер, расположенный в днище аппарата, сливается в открытые формы, в которых происходят ее сушка и отверждение.

Материалы, полученные рассмотренным способом, имеют преимущественно открытую ячеистую структуру, т.к. растворитель, удаляясь в процессе сушки и отверждения из стенок ячеек, разрушает их.

Этим методом получают пены из мочевиноформальдегидных смол под торговой маркой «Мипора» и поливинилхлорид-пластизолей.

2.2 Получение газонаполненных полимеров без вспенивания

2.2.1 Введение полых наполнителей

ГП с полым наполнителем называют синтактными пенопластами. Технология их производства предусматривает смешение полых наполнителей с полимерным связующим,



заливкой полученной композиции в формы с последующем ее отверждением.

В качестве полых наполнителей применяют частицы сферической формы диаметром 20-70 мкм, называемые микросферами, или сферы диаметром 10-40 мм, называемые макросферами.

Полые сферические наполнители могут быть стеклянными, полимерными, из керамики и металла. Чаще всего используют наполнители из фенол-формальдегидной смолы и стекла.

В качестве связующих используют практически любые полимеры. Наиболее часто применяют эпоксидные и полиэфирные смолы, реже фенол-формальдегидные кремнийорганические смолы, полиуретаны, поливинилхлорид. К связующим предъявляются ряд требований: определенная вязкость, адгезия к сферическому наполнителю, способность отверждаться в блоках без значительного выделения тепла. Связующее должно иметь достаточную жизнеспособность, позволяющую провести смешение с наполнителем; при этом легкий наполнитель не должен «всплывать» на поверхность полимерного изделия.

Полимеры с полым наполнителем имеют ряд преимуществ по сравнению с пенопластами, полученными путем вспенивания. Они характеризуются большей прочностью, равномерной плотностью по объему, большей устойчивостью к действию растворителей. Недостаток синтактных пенопластов - более высокие значения кажущейся плотности.

2.2.2 Вымывание растворимого наполнителя

Сущность метода заключается в следующем. Сначала порошкообразный полимер тщательно смешивают с мелкодисперсным растворимым наполнителем. Полученную



смесь спрессовывают в монолитный блок в прессформе. Затем форму помещают в термокамеру, в которой поддерживается температурный режим, близкий к температуре плавления полимера или отверждения смолы. Отпрессованную заготовку охлаждают до комнатной температуры и помещают в зависимости от наполнителя или в нагретую воду, или в теплую неконцентрированную кислоту, или в концентрированную кислоту, которые вымывают находящееся в полимере растворимое вещество. После этого пористый материал промывают дистиллированной водой и высушивают. Следует отметить, что при толщине блока более 10 мм вымывание наполнителя происходит очень медленно.

В качестве растворимых наполнителей используют хлористый натрий, крахмал, сахар, древесную муку, вискозу и др. Размеры частиц могут составлять от 0,1 до 800 мкм, а доля наполнения – от 0,5 до 400 % масс.

Метод широко используется для изготовления открытопористых полиэтиленовых фильтров, предназначенных для очистки воздуха, газа и жидкостей от взвешенных частиц.

2.2.3 Спекание термопластов

В этом случае полимерный порошок из термопласта засыпают в прессформу и выдерживают определенное время в термокамере. В процессе спекания частицы соединяются между собой только в местах контакта, образуя материал пористой структуры. Температура и длительность нагрева зависят от давления, природы полимера и требуемых свойств конечного продукта. С повышением давления и температуры спекания возрастает плотность изделия, а с увеличением времени нагрева – их механическая прочность. Для предотвращения протекания



процессов термоокислительной деструкции нагрев желателно проводить в вакууме или инертной среде.

Метод используется для изготовления фильтрующих материалов из полиэтилена и политетрафторэтилена.

2.2.4 Соединение гофрированных листовых материалов

Этим методом изготавливают сотопласты – ГП, конструкция которых представляет собой закономерно чередующиеся ячейки определенной формы (рис. 2).

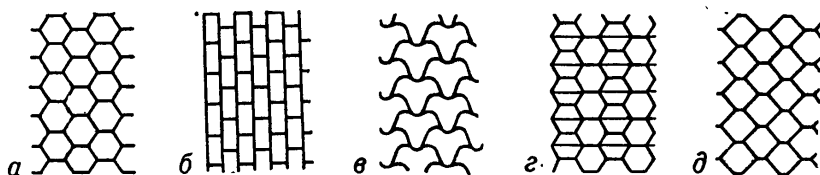


Рис. 2. Наиболее распространенные формы ячеек сотопласта: *а* – шестигранная, *б* – прямоугольная, *в* – гибкая, *г* – усиленная шестигранная, *д* – квадратная.

Сотопласты служат легким наполнителем в многослойных (чаще всего в трехслойных) панелях, состоящих из чередующихся слоев сотопласта и облицовочных панелей, с которыми его соединяют путем склеивания (рис. 3).

Материалом для изготовления сотопласта служит бумага, ткань или полимерная пластина (прежде всего поликарбонат, полиметилметакрилат и полиэтилентерефталат). В качестве связующего используют термореактивные смолы – фенольные, эпоксидные и др.



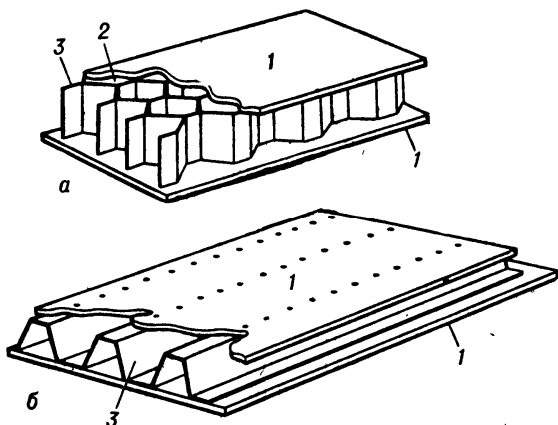


Рис. 3. Трехслойные панели с поперечным (а) и параллельным (б) расположением сотопласта: 1 – облицовочная панель, 2 – клеевая пленка, 3 – сотовая панель.

Сотопласты изготавливают из гофрированных заготовок: треугольных, полшестигранных и др., которые получают прессованием в прессформе пропитанных связующим листов или пластин. Полученные гофрированные листы соединяют склеиванием, а гофрированные пластины – сваркой в виде сотового блока, который затемрезают на панели заданной высоты. Сотовые панели с торцов промазывают клеем, соединяют с облицовочными панелями и отверждают. В результате получают многослойные панели с сотовым наполнителем.

Современные сотопласты из полимерных пластин можно получают экструзией термопластов через специальные насадки.

В настоящее время на рынке сотопластов лидирует поликарбонат. Он состоит из двух внешних пластин, между которыми возможно наличие внутренних более тонких пластин



поликарбоната, соединенных внутренними продольными или диагональными ребрами жесткости, ориентированными в направлении длины листа (рис.4).

Существуют два основных типа структур – Н- и Х-структуры. Их название отражает рисунок ребер жесткости, видимый на срезе листа (рис.4). От того какая структура заложена в сотовом листе зависят его физические и механические свойства. Так, листы с Х-структурой при сравнении с листами аналогичных толщин с Н-структурой, характеризуются лучшими звукоизоляционными свойствами и большей жесткостью, но уступают листам с Н-структурой по теплоизоляционным показателям.

В сотовых панелях все полезные качества поликарбоната сохраняются, а благодаря полой внутренней структуре появляется целый ряд новых качеств.

1. Увеличиваются тепло- и звукоизоляционные свойства.
2. Повышается конструктивная прочность по отношению к весу. За счет многочисленных ребер жесткости сотовая панель выдерживает большие весовые нагрузки, чем стекло.
3. Панели сотового поликарбоната обладают высокой степенью прозрачности. Наиболее тонкие из них пропускают до 85 % видимого спектра, что приближается к показателям для силикатного стекла.
4. Сотовая панель весит меньше, чем аналогичная продукция.
5. Панели достаточно гибкие, что позволяет применять их в конструкциях сложной геометрической формы (арочные, сводчатые и др.).
6. От удара сотовый поликарбонат не разлетается на осколки.



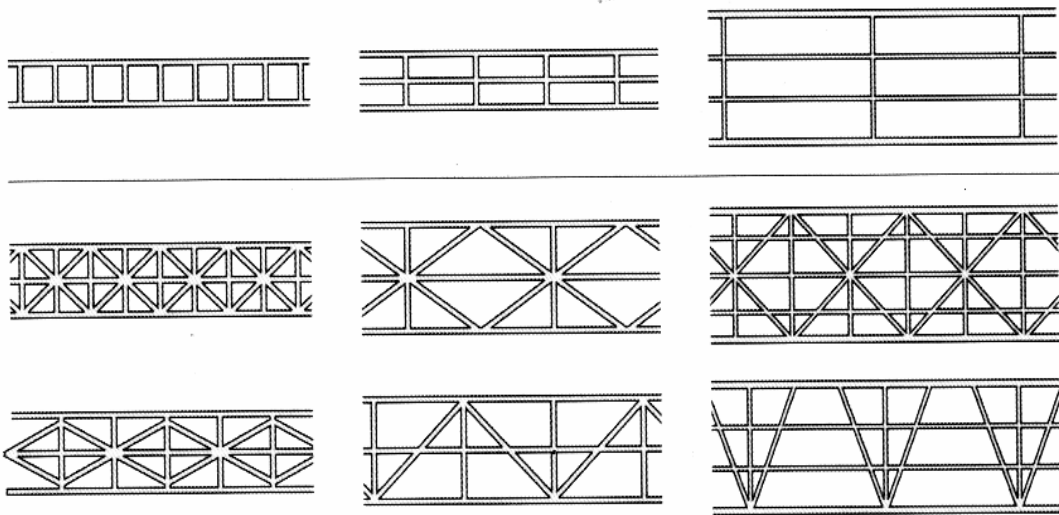


Рис. 4. Разновидности структур сотовых листов из поликарбоната.



3 ОСНОВНЫЕ ИНГРЕДИЕНТЫ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В состав ГП, помимо полимерного связующего, входят вспенивающие агенты, катализаторы, отвердители, пластификаторы, поверхностно-активные вещества, наполнители, стабилизаторы, красители и др. Введение этих добавок способствует реализации процесса пенообразования, улучшению эксплуатационных свойства ГП и придает им декоративные свойства.

Вопросы, касающиеся вспенивающих агентов, были отражены во второй главе. В данном разделе рассмотрена классификация и действие остальных добавок, вводимых в пеноматериалы.

3.1 Катализаторы

Катализаторами являются вещества, изменяющие скорость химической реакции, но не входящие в состав продуктов реакции. Различают катализаторы гомогенного и гетерогенного катализа. Особенностью гомогенного катализа является то, что и катализатор, и реагирующие вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии (газообразном или жидком). При гетерогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в различных агрегатных состояниях: чаще всего катализатор – в твердом, а реагирующие вещества – жидком или газообразном. Типичные катализаторы для гомогенного катализа – протонные или апротонные кислоты, основания, некоторые комплексы металлов. Гетерогенный катализ вызывают металлы, их оксиды, сульфиды и др. Реакции одного и того же типа могут протекать в условиях как гомогенного, так и гетерогенного катализа. Так, для



кислотно-основных реакций типичные катализаторы – растворы кислот и оснований или твердые продукты с кислотными (Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 , алюмосиликаты, цеолиты и др.) или основными (CaO , BaO , MgO и др.) свойствами.

Для окислительно-восстановительных реакций наиболее распространенными катализаторами являются металлы переменной валентности (Pt , Pd , Ni , Fe , Co), оксиды (V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3), в том числе шпинели и сульфиды (MoS_2 , WS_2 , CoS).

Процесс вспенивания термопластов: пенополиолефинов, полистирола, поливинилхлорида, поливинилацетата и др. не требует использования катализаторов, в то время как получение вспененных полимеров на основе реакционноспособных олигомеров: олигоэфирполиолов, фенол-формальдегидных, эпоксидных, карбамидных и др. олигомеров чаще всего осуществляется в присутствии катализаторов.

Широкий спектр катализаторов и их смесей применяют для получения ППУ по реакции полиприсоединения полиизоцианатов к олигоэфирполиолам. Такие катализаторы можно разделить на следующие группы: третичные амины, металлорганические соединения и соли металлов.

В качестве третичных аминов применяются 2,2,2-диазобисциклооктан (известный в мировой практике как катализатор ДАБКО), диметиланилин, диметилпиперазин, диметилэтанамин, триэтиламин и др. Третичные амины ускоряют одновременно реакции уретанобразования (полиэфирполиол + полиизоцианат) и газовыделения (вода + полиизоцианат). Эффективность этих катализаторов возрастает по мере увеличения основности амина и уменьшения в нем стерических затруднений.

Из металлорганических соединений чаще всего используются оловоорганические: октоат олова, олеат олова,



дибутилолово дилаурат, диоктоат дибутилолова и др. Указанные соединения в большей степени катализируют реакцию полиэфирполиол + полиизоцианат, в то время как реакцию вода + полиизоцианат они катализируют менее эффективно.

Реакцию уретанобразования также катализируют гидроксиды и алкоголяты щелочных металлов, щелочные соли карбоновых кислот, ацетилацетонаты металлов и др.

Достаточно часто в практике получения ППУ применяют смешанные катализаторы, например, какое-нибудь соединение олова и третичного амина. Сочетание двух катализаторов создает благоприятный баланс скоростей реакций и способствует получению пенополимера с требуемым комплексом свойств.

3.2 Отвердители

Отвердители – вещества, используемые для превращений жидких реакционноспособных олигомеров и мономеров в сетчатые полимеры.

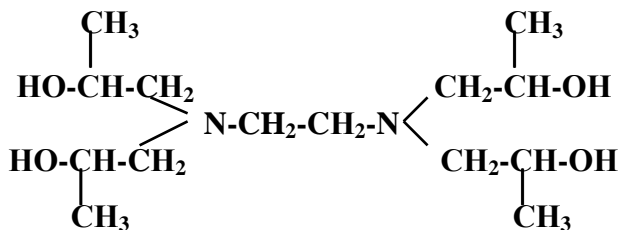
В качестве отвердителей могут применяться различные полифункциональные соединения (ди- и полиамины, полиолы, ангидриды ди- и тетракарбоновых кислот и др.). Например, при получении пенопластов на основе новолачных фенолформальдегидных олигомеров в качестве отвердителя используется гексаметилентетрамин. Отверждение олигомеров с эпоксидными группами можно осуществлять этилендиамином, диэтилентриамином и др.

Количество вводимого в олигомер отвердителя определяется числом функциональных групп в них.

Некоторые отвердители могут содержать в молекуле как реакционноспособные, так и катализирующие группы. К таким



соединениям можно отнести - N,N,N',N'-тетрагидрокси-пропиленэтилендиамин (торговая марка Лапрамол 294):



Наличие четырех концевых гидроксильных групп позволяет Лапрамолу выполнять функцию отвердителя в превращениях с полиизоцианатом при получении ППУ. В то же время, благодаря наличию третичных атомов азота, соединение будет работать как катализатор.

Роль отвердителей могут выполнять и инициаторы радикальной полимеризации в сочетании с ускорителями и активаторами. Их используют для отверждения мономеров и олигомеров, содержащих ненасыщенные группы. Например, в производстве вспененного полиметилметакрилата инициаторами полимеризации метилметакрилата служит пероксид бензоила или персульфат калия. Для отверждения полиэфирных смол используют систему, содержащую перекись метилэтилкетона (инициатор) и нафтенат кобальта (ускоритель).

Инициатор вводят в количестве 0,1÷5,0% (в расчете на массу полимера).

Все отвердители должны удовлетворять определенным технологическим требованиям: растворяться в исходном олигомере; обеспечивать оптимальное сочетание процессов отверждения и газовой выделения, быть нетоксичными.



3.3 Пластификаторы

Пластификаторы – вещества, вводимые в состав полимерных материалов для придания им пластичности при переработке, а также эластичности и морозостойкости при эксплуатации.

В производстве вспененных пластмасс пластификаторы являются крайне необходимыми добавками. Они облегчают диспергирование в полимерах сыпучих ингредиентов и снижают температуру текучести (переработки).

Пластификаторы должны отвечать следующим требованиям:

- совмещаться с полимерами;
- быть малолетучими;
- не иметь запаха;
- не выпотевать;
- не экстрагироваться из полимера маслами, растворителями, моющими средствами;
- обладать химической стойкостью;
- быть нетоксичными;
- быть доступными и иметь низкую стоимость.

Естественно, что универсальных пластификаторов, удовлетворяющих всем перечисленным выше требованиям, не существует.

В качестве пластификаторов при получении ГП наиболее часто используют эфиры ароматических кислот, в частности, эфиры фталевой кислоты - диметилфталат, дибутилфталат и др.; эфиры алифатических кислот - адипинаты, себацинаты, стеараты, олеаты; эфиры фосфорной кислоты – трифенилфосфат и др.; низкомолекулярные сложные полиэфиры - полидиэтиленгликольадипинат; эпоксидированное соевое масло и др.



3.4 Поверхностно-активные вещества

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества, которые будучи растворенными в жидкости, снижают ее поверхностное натяжение. Действие ПАВ основано на их способности адсорбироваться на поверхности раздела двух фаз с образованием слоя повышенной концентрации (адсорбционный слой). Концентрация ПАВ в адсорбционном слое в несколько раз выше, чем в объеме жидкости. Даже очень низкое их содержание (0,1 % и менее), приводит к значительному снижению поверхностного натяжения жидкости на границе с газом, другой жидкостью или твердым телом.

Накопление и упорядоченное расположение в адсорбционном слое молекул (ионов) ПАВ обусловлено их дифильностью (двойственности свойств). Каждая молекула ПАВ имеет гидрофильные (-ОН, -СООН, -NH₂, -HSO₃) и гидрофобные (углеводородный радикал) группы. Углеводородные радикалы молекулы определяют ее тенденцию к переходу (выталкиванию) из полярной, например, водной среды в неполярную, например, газовую, а гидрофильные группы, наоборот, удерживают молекулу в полярной среде (рис.5).

Аналогичное явление имеет место на границе водный раствор ПАВ – углеводородная жидкость, что создает предпосылки для образования эмульсии.

Многочисленные ПАВ по типу гидрофильных групп классифицируются на ионогенные, неионогенные и амфотерные.



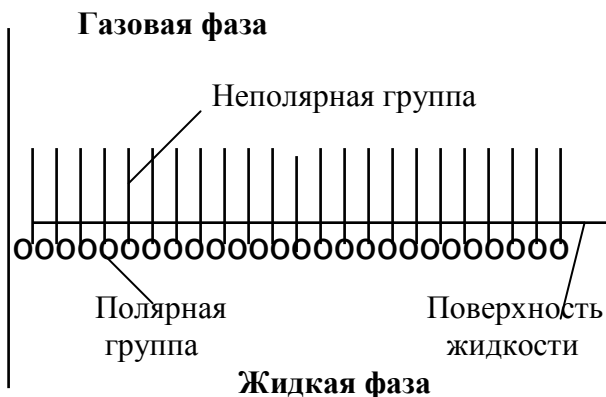


Рис. 5. Ориентация молекул ПАВ на поверхности раздела газ-жидкость.

Ионогенные ПАВ диссоциируют в растворе на ионы, один из которых обладает адсорбционной активностью, другие (противоионы) – адсорбционно не активны. Если адсорбционно активны анионы, то такие ПАВ называются анионноактивными, в противоположном случае – катионактивными.

К анионактивным ПАВ относятся карбоновые кислоты, соли карбоновых кислот (мыла), алкилсульфаты, алкилсульфонаты и пр. соединения.

К катионактивным ПАВ могут быть отнесены амины различной степени замещения, четвертичные аммониевые основания, азотсодержащие основания, четвертичные фосфониевые соединения и др.

Неионогенные ПАВ не диссоциируют при растворении на ионы. Их растворимость обусловлена наличием в молекулах гидрофильных эфирных и гидроксильных групп. Неионогенные ПАВ – это полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов, полиоксиэтиленовые эфиры жирных кислот,



полиоксиэтиленовые эфиры спиртов, блок сополимеры полидиметилсилоксана с олигооксиалкилендиолами и др.

Амфотерные ПАВ содержат как кислотные, так и основные группы. Такие ПАВ в зависимости от pH среды могут проявлять себя как анионоактивные или как катионоактивные. К амфотерным ПАВ относятся, например, алкиламинокарбоновые кислоты $RNH(CH_2)_nCOOH$.

Все перечисленные ПАВ находят применение при изготовлении ГП. При этом, снижая силы поверхностного натяжения «жидкой» смолы, они выполняют две функции:

- способствуют пенообразованию;
- обеспечивают стабильность ячеистой структуры.

Выбор ПАВ и его концентрация в каждом конкретном случае определяется природой вспениваемой полимерной композиции, физико-механическими показателями конечного материала и экономикой процесса.

3.5 Антипирены

Антипирены – добавки, понижающие горючесть полимерных материалов. Их действие обусловлено:

- 1) разложением при нагревании с выделением слаболетучих негорючих газов, что затрудняет воспламенение газообразных продуктов разложения полимера;
- 2) образованием на поверхности материала пленки, затрудняющей доступ кислорода к горящему материалу.

Антипирены должны удовлетворять следующим требованиям:

- совмещаться с полимером и не мигрировать на его поверхность;
- не ухудшать физико-механических свойств материалов;



- не разлагаться при переработке материала и эксплуатации изделия;
- быть не токсичными;
- не выделять при горении токсичных продуктов и уменьшать дымообразование.

Антипирены подразделяются на инертные – не вступающие в реакцию с полимером и образующие с ним однородную физическую смесь, и химически активные – вступающие в химическую реакцию с полимером.

Наиболее распространенные среди *инертных* антипиренов: эфиры фосфорных кислот (трихлорэтилфосфат, трифенилфосфат и др.), соединения бора ($2Zn \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$), $Al(OH)_3$, производные сурьмы (триоксид сурьмы, трифенилсурьма и др.), высокохлорированные парафины C_{20} - C_{25} , смеси солей неорганических кислот с меламино- и мочевиноформальдегидными смолами и др.

Среди *химически* активных антипиренов наибольшее значение имеют: хлорэндиковая кислота и ее ангидрид, фосфорсодержащие полиолы (тетраметилолфосфоний хлорид, оксипропилированная фосфорная кислота и др.), галогензамещенные органические соединения (тетрабромфталевая кислота и ее производные, тетрахлорбисфенол и др.).

На практике применяют обычно смеси различных антипиренов.

3.6 Стабилизаторы

В процессе переработки, хранения или эксплуатации полимерный материал теряет комплекс своих полезных свойств. Такое изменение свойств во времени называется старением.



Старение обусловлено воздействием на полимер многочисленных факторов: кислорода воздуха, озона, света, тепла, проникающей радиации, механических нагрузок и т.д., которые создают условия для инициирования и развития нежелательных химических реакций.

Обычно при старении протекают два процесса: деструкция и сшивание макромолекул. Деструкция полимера, как правило, протекает с участием свободных радикалов и приводит к уменьшению молекулярной массы макромолекул. Сшивание происходит в результате рекомбинации свободных радикалов в произвольных сочетаниях. Такое неконтролируемое изменение структуры полимера приводит к ухудшению его эксплуатационных свойств: снижается прочность, теряется эластичность, повышается жесткость и хрупкость.

Основная причина старения полимеров – окисление их кислородом воздуха, протекающее особенно быстро при повышенных температурах. Окисление часто инициируется светом, примесями металлов переменной валентности (следы катализаторов, продукты коррозии аппаратуры).

Для предотвращения старения полимеров в них вводятся специальные добавки, называемые *стабилизаторами*.

Стабилизаторы обычно вводятся в полимер на стадии переработки и их дозировка не превышает 5 %.

Основные виды стабилизаторов: *антиоксиданты, антиозонанты, светостабилизаторы, антирады*.

При выборе стабилизирующей системы необходимо учитывать возможность взаимного влияния различных ингредиентов полимерных материалов. Например, некоторые красители являются эффективными светостабилизаторами (технический углерод, титановые белила, сульфид цинка и др.). Ненасыщенные пластификаторы могут взаимодействовать со стабилизатором и ограничивать его действие. В ряде случаев



проявляется усиливающий эффект двух и более стабилизаторов. Некоторые стабилизаторы (например, производные вторичных ароматических аминов и п-фенилендиамин) изменяют цвет белых и светлоокрашенных полимерных материалов при их эксплуатации в условиях светового воздействия.

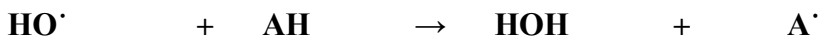
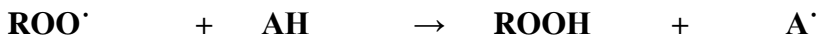
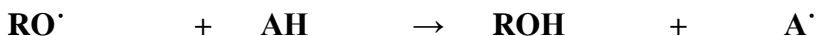
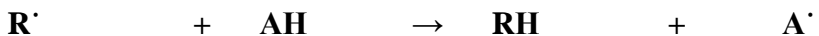
При выборе стабилизаторов следует также принимать во внимание их эффективность, диспергируемость, склонность к миграции, летучесть, доступность и стоимость, а также токсичность.

3.6.1 Антиоксиданты

Антиоксиданты или ингибиторы окисления – вещества, замедляющие или останавливающие окислительные процессы, приводящие к старению полимерного материала. Их использование особенно необходимо для полимеров, содержащих легко окисляемые непредельные связи.

Действие антиоксидантов основано на способности обрывать цепные реакции. По механизму действия эти вещества можно разделить на две группы:

1. Блокирующие антиоксиданты – вещества с подвижным атомом водорода **AH**, которые реагируют с активными радикалами типа **R[•]**, **RO[•]**, **ROO[•]**, **HO[•]**, возникающими в системе в результате действия кислорода и последующих цепных реакций, с образованием малоактивных радикалов (**A[•]**):



Активные
радикалы

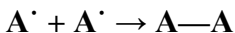
Антиок-
сидант

Стабильные
продукты

Малоактивные
радикалы

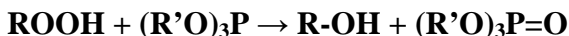
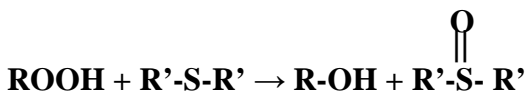


Радикалы A^\cdot обладают минимальной активностью и не вызывают развития цепных радикальных процессов в полимере. Их рекомбинация приводит к образованию стабильных продуктов:



К антиоксидантам блокирующего действия относятся фенолы с разветвленными алкильными заместителями и ароматические амины.

2. Превентивные антиоксиданты – вещества, не содержащие подвижных атомов водорода: органические сульфиды, эфиры фосфористой кислоты и др. Их действие состоит в том, что они реагируют с первичными продуктами окисления – гидропероксидами, превращая их в стабильные продукты:



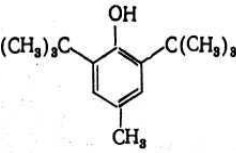
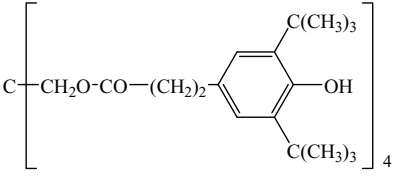

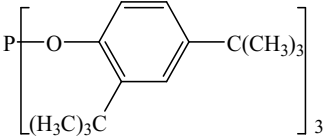
В ряде случаев оказывается целесообразным применять смеси антиоксидантов, действующих по различным механизмам. При этом эффективность их действия значительно выше, чем суммарный эффект тех же антиоксидантов, взятых в отдельности. Явление взаимного усиления действия двух и более стабилизаторов получило название *синергизма*. Синергетическим действием обладает, например, смесь дилаурилтиодипропионата (разрушает гидропероксиды) и 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (блокирует активные радикалы).

Наиболее распространенные антиоксиданты приведены в таблице 2.



Таблица 2

Некоторые промышленные антиоксиданты для полимерных материалов

Химическое название (торговая марка)	Структурная формула	Защищаемый полимер
2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол)		Полиолефины, каучуки
Эфир 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрита (ирганокс 1010)		Полиолефины, полиэферы, полистирол, полиамид
N,N'-дифенил-п-фенилендиамин (диафен ФФ)		Полиолефины, полиамид, каучуки
Дилаурилтиодипропионат (ДЛТДП)	$C_{12}H_{25}COO-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-COOC_{12}H_{25}$	Полиолефины
Трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит (стафор 24)		Полиолефины, полиэферы, полистирол, полиамид



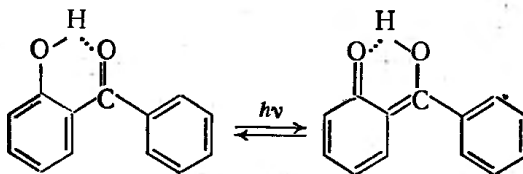
3.6.2 Светостабилизаторы

Свето- или фотостабилизаторы – вещества, повышающие светостойкость полимеров. Благодаря использованию светостабилизаторов скорость светового старения полимеров снижается в несколько раз.

В качестве светостабилизаторов используют:

- органические соединения, содержащие хромофорные группы ($C=O$, $C\equiv N$, $C=C-C=O$ и т.д.): эфиры салициловой кислоты, производные резорцина, бензотриазола и др.;
- неорганические пигменты: газовая канальная сажа, TiO_2 , ZnS ;
- комплексы переходных металлов: диалкилдитиокарбамат никеля, производные фосфоната никеля и др.

Действие светостабилизаторов основано как на поглощении солнечного света (УФ-абсорберы), так и на торможении «темновых» реакций деструкции. Последние инициируются в полимере светом, но развиваются в его отсутствии. Защитное действие УФ-абсорберов заключается в том, что вся поглощенная ими энергия расходуется на перестройку их молекул. Возвращение к начальной структуре сопровождается выделением теплоты, не опасной для полимера. Примером такого обратимого химического превращения может служить фотоизомеризация 2-гидроксибензофенона:

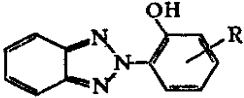
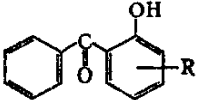
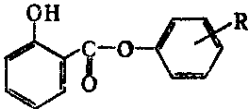
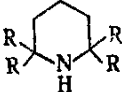


В табл. 3 приведены некоторые наиболее широко используемые в промышленности светостабилизаторы.



Таблица 3

Некоторые промышленные светостабилизаторы для полимерных материалов

Химическое название	Структурная формула	Защищаемый полимер
2(2'-Гидроксифенил) бензотриазолы		Все полимеры
2-гидроксibenзофеноны		Полиолефины, ПВХ, полистирол, полиэфиры, полиамиды, акрилаты
Арилсалицилаты		Полиэфиры, ПВХ, полистирол
Пространственно-затрудненные амины		Полиолефины, АВС пластики, полиамиды, пенополиуретаны
Комплексы переходных металлов	MeL_n где: Me=Ni, Co, Cu; L – лиганды, например, диалкилдитиокарбаматы	Полипропилен, АВС-пластики, резины



3.6.3 Антирады

Антирады – вещества, повышающие стойкость полимеров к действию ионизирующих излучений. К ним относятся различные ароматические углеводороды (антрацен, нафталин и др.), ароматические амины, фенолы с алкильными заместителями и др.

Антирады действуют как «энергетические губки». Они принимают на себя энергию, поглощенную полимером, и рассеивают ее в виде тепла или флуоресценции, не претерпевая при этом существенных изменений.

3.7 Наполнители

Наполнители используют для улучшения эксплуатационных характеристик полимерных материалов, придания им различных специфических свойств и снижения стоимости. В качестве наполнителей могут использоваться практически любые материалы, в том числе и сами полимеры, если придать им определенную форму и размеры. Содержание наполнителя может изменяться в широких пределах. Введение значительных количеств наполнителя сильно повышает вязкость вспениваемой композиции, что затрудняет ее переработку, вызывает оседание пены, утяжеляет материал и ухудшает его теплоизоляционные свойства.

В зависимости от характера взаимодействия с полимерной матрицей наполнители условно делятся на инертные и активные. Инертные наполнители практически не изменяют свойства пенопласта, но являясь более доступными и дешевыми, снижают стоимость материала. Активные наполнители существенно улучшают эксплуатационные



свойства пен. Активные волокнистые наполнители называют также армирующими.

К наполнителям предъявляются следующие требования:

- способность смешиваться с полимерной композицией с образованием системы заданной степени однородности;
- способность смачиваться расплавом полимера;
- стабильность свойств в процессе переработки, при хранении и эксплуатации пенополимера
- нетоксичность;
- доступность и низкая стоимость.

Наполнители по физическому состоянию разделяются на порошкообразные, волокнистые, зернистые и листовые. По своей природе наполнители делятся на органические и неорганические.

Из *органических порошкообразных наполнителей* наибольшее распространение получили древесная мука. Она имеет низкую стоимость и используется для удешевления пенопластов. Недостатками древесной муки являются ее низкая тепло-, влаго- и химическая стойкость. Применяют также муку из скорлупы орехов, из шелухи гречихи и других растений.

Для повышения тепло- и химстойкости, а также жесткости полимерных материалов используют технический углерод, кокс и графит. Химстойкость некоторых полимеров может быть повышена введением в их состав тонкодисперсных поливинилхлорида, полиформальдегида, полиэтилена.

Из *неорганических порошкообразных наполнителей* используют мел, кремний содержащие соединения: каолин, песок, глина, кварц, тальк, аэросил, силикагель, силикаты (асбест, слюда и др.) - они улучшает электроизоляционные свойства, тепло- и огнестойкость. Порошки металлов: железа, меди, свинца и т.д. повышают тепло- и электропроводность.



Волокнистые наполнители применяются в виде непрерывного или рубленого волокна. Для эффективного армирования материалов длина волокна должна быть не менее 200 мкм. Полимеры, наполненные (армированные) волокнистыми наполнителями, позволяют улучшить физико-механические свойства, тепло-, износо-, химическую стойкость и др. показатели. При использовании волокон в виде непрерывных нитей получают изделия с исключительно высокими прочностными характеристиками. Однако, даже небольшие количества волокон значительно снижают коэффициент вспенивания композиции.

Из *органических волокнистых наполнителей* нашли широкое применение полиэфирные, полиакрилонитрильные. Пеноизделия, наполненные этими волокнами, характеризуются высокими прочностью, коррозионной и химической стойкостью. Недостаток этих наполнителей - невысокая теплостойкость. Повышение теплостойкости и механических характеристик пеноизделий достигается применением полиимидных и полиимидазольных волокон. Для повышения теплостойкости можно использовать углеродные (графитизированные) нити, которые выдерживают температуру до 2000 °С. Их получают нагреванием полимерных волокон в среде инертного газа до образования графита.

Из *неорганических волокон* важнейшее значение имеют асбестовое, базальтовое и стеклянное.

Асбестовое и базальтовое волокна способствуют повышению тепло-, огне-, атмосферо- и химической стойкости материалов.

Стеклянные волокна значительно улучшают диэлектрические свойства, тепло-, и химическую стойкость. Недостаток стекловолокна – низкая адгезия к некоторым полимерам.



В качестве *зернистых наполнителей* используют чешуйки и гранулы различной формы из стекла, углерода и полимеров. Размеры гранул может достигать нескольких миллиметров. Такие наполнители придают полимерным материалам коррозионную стойкость.

Листовые наполнители служат основой получения слоистых пеноматериалов. В качестве листовых наполнителей используют бумагу, монолитные плиты из пластмасс, металлическую фольгу, хлопчатобумажные, асбестовые и стеклянные ткани, фанеру, древесный шпон, сталь, асбоцемент и др.

Материалы с такими наполнителями обладают значительной анизотропией свойств, повышенными значениями прочности, химической стойкостью, высокими электроизоляционными показателями.

3.8 Красители

Красители – вещества, придающие окраску полимерным материалам. Различают органические красители (нерастворимые пигменты и растворимые красители) и неорганические пигменты. К красителям предъявляют следующие требования:

- высокая дисперсность (размер частиц 1—2 мкм);
- отсутствие склонности к миграции на поверхность изделий;
- устойчивость при температуре переработки полимера;
- свето- и атмосферостойкость;
- стойкость к действию кислот, щелочей и других агрессивных сред;
- химическая и физиологическая инертность.



Красители можно вводить в полимерную композицию в виде порошка, паст или гранул, которые обычно содержат 30—70% красителя, диспергированного в полимере.

Отечественная номенклатура органических красителей, не всегда отражает их химическое строение. Часто в названии красителей указывают лишь его цвет и приводят букву, характеризующую оттенок («Ж» – желтоватый, «З» - зеленоватый, «С» - синеватый, «К» - красноватый; усиление оттенка обозначают цифрой, например, 2К, 4Ж).

Органические красители позволяют окрашивать полимерные материалы в различные цвета, обладающие яркостью и чистотой тона. Высокая красящая способность этих красителей дает возможность вводить их в полимеры в небольшом количестве (0,01—1%). При этом не происходит изменения механических и электрических свойств готовых изделий. В таблице 4 приведены некоторые наиболее широко используемые в промышленности органические красители.

Неорганические пигменты по цвету делятся на группы: 1) белые; 2) желтые, оранжевые, красные и коричневые; 3) синие, фиолетовые, зеленые; 4) черные. Эти пигменты не растворимы в органических растворителях и полимерах, что исключает их миграцию. Они превосходят органические пигменты по термо-, свето- и атмосферостойкости, но уступают им по красящей способности. Поэтому неорганических пигментов требуется в среднем в 10 раз больше, чем органических. Кроющая способность (укрывистость), т. е. способность перекрывать цвет закрашиваемой поверхности, неорганических красителей больше, чем органических. В таблице 5 приведены наиболее широко используемые в промышленности неорганические пигменты.



Таблица 4

Некоторые органические красители для полимерных материалов

Название красителя	Полистирол и его сополимеры	Полиолефины	Поливинилхлорид	Аминопласты	Полиэфирные смолы
Желтый антрахиноновый	-	-	-	+	+
Ярко-оранжевый антрахиноновый К	+	+	+	-	+
Синий антрахиноновый	+	+	+	-	+
Розовый хинакридоновый С	+	+	+	+	+
Голубой фталоцианиновый	+	+	+	+	+
Зеленый фталоцианиновый	+	+	+	+	+
Желтый светопрочный 3	-	-	-	-	+
Розовый Ж	-	-	-	+	+
Ярко-красный 4Ж	-	-	-	+	-
Зеленый	-	-	+	+	+
Глубоко-черный	+	+	+	-	+
Ярко-розовый	+	+	+	-	-
Красный 2СМ	+	+	+	-	-
Рубиновый СК	+	+	+	-	-
Бордо СК	+	+	-	-	-

* «+» - рекомендуется, «-» - не рекомендуется



Таблица 5

Некоторые неорганические пигменты для полимерных материалов

Пигменты	Цвет	Полистирол и его сополимеры	Полиолефины	Поливинилхлорид	Аминопласты	Полиэфирные смолы
Титановые белила	Белые	+	+	+	+	+
Литопон	Белые	+	+	+	+	+
Цинковые белила	Белые	+	+	+	+	+
Кадмиевые	Желтые	+	+	+	+	+
Железо-оксидные	Коричневые	+	+	+	+	+
Ультрамарин	Синие	+	+	-	+	+
Кобальт	Синие	+	+	-	+	+
Оксид хрома	Зеленые	+	+	+	-	-
Технический углерод	Черные	+	+	+	+	-

* «+» - рекомендуется, «-» - не рекомендуется

При использовании неорганических красителей получают непрозрачные окрашенные материалы.

3.9 Антистатика

Антистатика – вещества, препятствующие возникновению и накоплению статического электричества в полимерных материалах при введении их в состав материала или нанесении на поверхность изделий. Вследствие высоких



диэлектрических свойств полимерных материалов на их поверхности скапливаются электростатические заряды, возникающие при трении или при разрыве контакта между полимером и проводниками. Действие антистатиков основано, главным образом, на повышении электропроводности полимерных материалов, обуславливающей утечку зарядов.

В качестве антистатиков используют:

- электропроводящие материалы (порошки металлов и их оксиды, хлориды металлов, технический углерод, графит);
- некоторые пленкообразующие с хорошими антистатическими свойствами (полимеры с различными функциональными заместителями, например, полиакриламид, поли-N-винилимидазол и др.);
- поверхностно-активные вещества (амины, четвертичные аммониевые основания, диалкилфосфаты и др.)

3.10 Антимикробные агенты

Антимикробные агенты – добавки, препятствующие зарождению и размножению микроорганизмов в полимерных материалах. Особенно важно использование антимикробных агентов в полимерных материалах, применяемых в пищевой промышленности и медицине.

К антимикробным добавкам предъявляют следующие требования:

- нетоксичность;
- легкость переработки;
- совместимость с другими добавками;
- отсутствие негативного влияния на физико-механические и потребительские свойства изделий;
- доступность и низкая стоимость.



Первыми антимикробными агентами были соединения мышьяка, ртути, серы, олова, меди. Затем были разработаны органические антимикробные соединения. Последние представляют собой низкомолекулярные, легкомигрирующие соединения, иногда содержащие ион металла. Они несовместимы с полимером, поэтому мигрируют на поверхность изделия и вступают во взаимодействие с микроорганизмами. Продукты взаимодействия постепенно вымываются с поверхности изделия и защитный слой восстанавливается за счет запаса в массе изделия.

Номенклатура выпускаемых антимикробных агентов довольно широка и насчитывает порядка 80 наименований. Среди них основными являются: 10,10-оксифеноксиарсин (ОВРА), трихлоргидроксидифенил-эфир (Triclosan), n-октил-изотиазолинон (ОИТ), меркаптопиридина оксид (Pyrrithione), бутил-бензтиазолинон (Butyl-BIT), металлсодержащие биостабилизаторы - оловоорганические соединения и соединения серебра, полимеры, обладающие антимикробным действием (полифосфонаты, поли-N-галогенпиридин и др.)

В настоящий момент на рынке биостабилизаторов бесспорное лидерство за соединениями мышьяка, а точнее за 10,10-оксифеноксиарсином (ОВРА). За этим соединением остаётся около 70% рынка, что обусловлено оптимальным соотношением цена/качество. Тем не менее, в настоящее время появляется тенденция к использованию минимально токсичных соединений, и всё больше применяются антимикробные агенты, не содержащие мышьяка – например, изотиазолины (более эффективны, чем ОВРА), трихлорметилфталамиды или неорганические соединения серебра и цинка (в основном, цеолиты).



4 МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВСПЕНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ИЗДЕЛИЯ

Изделия из пенополимеров изготавливаются различными методами, зависящими от способа получения пеноматериала и типа используемого в нем полимера. Наибольшее распространение получили следующие методы: прессовый и беспрессовый, литье под давлением, экструзия, метод заливки и напыление.

4.1 Прессовый метод

По прессовому методу можно получать пеноизделия простой конфигурации практически из всех термопластов (плиты, спасательные круги, поплавки, буи и др.). Однако, наиболее широкое применение нашли пенополистирол и пенополивинилхлорид.

Прессовый метод получения пеноизделий состоит из трех основных стадий:

1. Приготовление композиции.
2. Прессование композиции в монолитные заготовки.
3. Свободное вспенивание заготовок в ограничительной форме.

Приготовление композиции заключается в смешении порошкообразного термопласта или полимер-мономерной пасты с твердым газообразователем и другими добавками в шаровых мельницах или лопастных смесителях до получения однородной мелкодисперсной смеси. Полученную композицию загружают в обогреваемую пресс-форму закрытого типа. Под действием давления и температуры формируется монолитный блок заданной конфигурации. Выделяющийся при разложении газообразователя газ равномерно распределяется и растворяется



в расплаве полимерного материала. После прессования заготовка охлаждается под давлением до комнатной температуры и извлекается из формы. Далее плоские заготовки помещают в ограничительные формы, в которых за счет повторного нагревания происходит вспенивание полимерной массы. Фиксация формы газонаполненного изделия осуществляется охлаждением до комнатной температуры.

Основное достоинство метода – простая, легко регулируемая, не требующая дорогого оборудования технология.

Недостатки метода – трудоемкость, большие энергетические затраты, отсутствие непрерывности производства, наличие громоздких прессов и сложных пресс-форм.

4.2 Беспрессовый метод

По беспрессовому методу получают полистирольные и поливинилхлоридные пеноизделия.

Технологический процесс получения пенополистирола включает три стадии:

1. Предварительное вспенивание бисерного полистирола.
2. Вылеживание предварительно вспененных гранул.
3. Спекание предвспененных гранул с одновременным формованием изделий.

Бисерный полистирол получают суспензионной полимеризацией. Полимеризацию стирола осуществляют в среде изопентана, растворимого в стироле и нерастворимого в полистироле. При превращении капелек мономера в полимер изопентан выделяется в виде самостоятельной фазы. Поэтому в образующемся бисере полистирола появляются вкрапления равномерно, распределенных капелек изопентана.



Предварительное вспенивание осуществляется путем прогрева бисерного полистирола горячей водой или паром до температуры, несколько превышающей температуру стеклования полистирола. При нагревании изопентан, содержащийся в микропорах бисера, испаряется и расширяет размягченный термопласт, увеличивая объем массы в 10-30 раз в зависимости от количества жидкости в полистироле.

Предварительно вспененные гранулы помещаются в бункер, где под действием теплого воздуха происходит их перемешивание, сушка и созревание в течение 6-24 часов.

В заключительной стадии гранулы засыпаются в ограничительные перфорированные формы и подвергаются тепловой обработке при 100-120 °С. В качестве теплоносителя используют водяной пар, токи высокой частоты или ИК-облучение. При этом полистирол переходит в высокоэластическое состояние, а в гранулах создается давление паров низкокипящей жидкости и воздуха, в результате чего гранулы увеличиваются в объеме и заполняют ограничительную форму. Под внутренним давлением паров и воздуха стенки ячеек деформируются и свариваются в местах контакта друг с другом. Отформованное изделие быстро охлаждают в формах до 40-50 °С, фиксируя тем самым структуру пены и форму изделия.

Технологическая схема получения поливинилхлоридного плиточного пенопласта состоит в приготовлении пастообразной композиции из поливинилхлорида, перхлорвиниловой смолы, метилметакрилата и химических газообразователей – порофора азодинитрила и карбоната аммония. Полученную формовочную массу экструдировать в холодном состоянии в ленту, нарезаемую затем на пластины. Пластины поступают в реактор для полимеризации метилметакрилата в жидкой среде. Полученные



заготовки вспенивают в ограничительных формах при температуре 100-125 °С, т. е. в зоне высокоэластичных деформаций полимеров. Готовый пенопласт представляет собой вспененную полимерную смесь поливинилхлорида и полиметилметакрилата.

Преимуществом беспрессового метода перед прессовым является исключение операции прессования заготовок, что позволяет уменьшить число обслуживающего персонала и в большей степени механизировать и автоматизировать производственный процесс.

4.3 Метод литья под давлением

По этому методу пеноизделия изготавливаются практически из любых термопластов на специальном литьевом оборудовании для переработки пластмасс.

Литьем под давлением получают интегральные пеноизделия, которые имеют плотную корку и пористую сердцевину.

Метод заключается в следующем. Смесь гранул полимера с газообразователем и другими необходимыми добавками загружается в бункер литьевой машины, из которой она поступает в материальный цилиндр. В цилиндре литьевой машины, наряду с пластикацией полимера, происходит насыщение расплава газом, образующимся при разложении газообразователя. Насыщение расплава полимера газом может также осуществляться через каналы, расположенные в шнеках. При вспрыске порции расплава в относительно холодную литьевую форму происходит резкое снижение давления. Вследствие этого уменьшается растворимость газа в расплаве и он выделяется в виде множества мелких пузырьков, число и размер которых быстро возрастают. Расширяющийся газ



вспенивает находящийся в форме расплав. После заполнения формы вспененным термопластом происходит охлаждение расплава. Охлажденное пеноизделие с интегральной структурой извлекается из формы.

Несомненным преимуществом данного метода является высокая производительность. В то же время стоимость оборудования в этом процессе достаточно высока.

4.4 Метод экструзии

Экструзионные пенопрофили (трубы, листы, шланги, стержни и др.) можно получать из различных термопластов на экструзионных агрегатах, предназначенных для переработки пластмасс. При этом наибольшее применение нашли пеноизделия на основе поливинилхлорида, полиэтилена, полипропилена, полистирола и АВС-пластика.

Метод заключается в экструзии расплава термопласта, насыщенного газом через формообразующую головку и калибрующее устройство, которые геометрически подобны, но имеют различные размеры. Температурный режим строится таким образом, чтобы выходящий из формообразующей головки экструдат находился в высокоэластическом состоянии.

Вспенивание изготовленных профилей может проходить вне экструдера или на выходе из головки экструдера.

По первому способу выходящий из формующей головки экструдера расплав, не встречая ограничений, вспенивается под действием растворенных в нем газов и лишь после этого поступает в калибрующее устройство. Далее профиль проходит охлаждающую ванну, в которой за счет интенсивного охлаждения водой образуется твердая корка толщиной 0,1 мм.

По второму способу (рис. 6) насыщенный газом расплав из цилиндра поступает в головку 2, в которой установлена



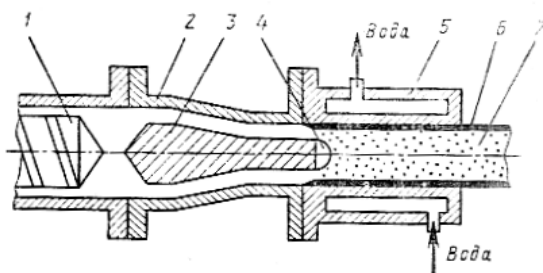


Рис. 6. Схема получения пеноизделий методом экструзии: 1 – цилиндр, 2 – головка, 3 – торпеда, 4 – полость, 5 – калибрующее устройство; 6 – корка изделия, 7 – вспененная сердцевина.

торпеда 3. Расплав обтекает торпеду и отжимается к стенкам головки, высвобождая пространство в центральной зоне экструдера (за торпедой – полость 4 с пониженным давлением). В этой полости и начинается вспенивание. Вспенивание происходит в калибрующем устройстве 5, охлаждаемом водой. В результате образуется интегральная структура профиля.

Преимущества экструзионного метода производства пенопластов очевидны: непрерывность процесса, возможность его полной автоматизации, высокая производительность, разнообразие ассортимента изделий.

4.5 Метод заливки

Этим методом получают блочные и формованные пенополиуретаны (ППУ).

Блочные ППУ получают путем смешения в смесительных головках компонентов композиции с последующей подачей смеси на конвейерную ленту, снабженную боковыми



передвижными стенками. По мере продвижения ленты композиция вспенивается, и полученная пена попадает в камеру для отверждения.

Основными факторами, обеспечивающими получение высококачественного блочного материала, являются температура композиции и качество смешения компонентов. Например, для эластичных ППУ на основе простых олигоэфиров температура компонентов должна находиться в пределах 21–32 °С, так как именно в этом интервале происходит и максимальное выделение диоксида углерода, и максимальное тепловыделение при отверждении. При температурах выше 32 °С скорость отверждения превышает скорость газовыделения, и материал «недовспенивается». При температурах ниже 21 °С в процессе отверждения выделяется недостаточное количества тепла, и вспененная композиция коллапсирует (оседает).

На рис. 7 представлена технологическая схема получения блочного эластичного ППУ. Она включает четыре рабочие емкости с компонентами: 1 – емкость для смеси полиэфирполиола с фреоном; 2 – емкость для толуилنديизоцианата; 3 – емкость для смеси воды, третичного амина и кремнийорганического пеностабилизатора; 4 – емкость для смеси оловоорганического катализатора и полиола. Из рабочих емкостей компоненты с помощью дозирующих насосов 5 по трубопроводам подаются в смесительную головку 6 машины непрерывного вспенивания. Соотношение компонентов для получения блочного эластичного ППУ обычно подбирают таким образом, чтобы время старта (время от начала смешения компонентов до четко видимого увеличения объема смеси) составляло 6–12 с, а время подъема пены – 80–160 с. Перемешанная композиция из смесительной головки свободно выливается перпендикулярно плоскости движущегося конвейера 7, покрытого бумажной лентой, на котором и происходит



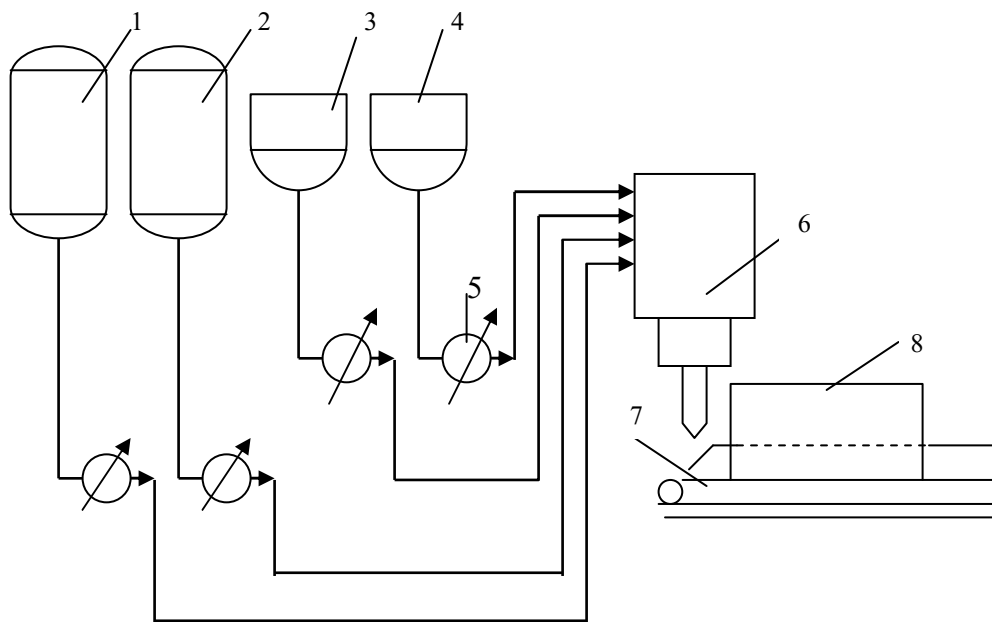


Рис. 7. Технологическая схема получения блочного эластичного ППУ:

1 – емкость для полиэфирполиола; 2 – емкость для толуилنديизоцианата; 3 – емкость для смеси воды, третичного амина и кремнийорганического пеностабилизатора; 4 – емкость для смеси оловоорганического катализатора и полиола; 5 – дозировочный насос; 6 – смесительная головка; 7 – конвейер; 8 – камера отверждения; 9 – резательное устройство; 10 – блок ППУ.



вспенивание. Вспененный полимер поступает в камеру 8 для отверждения. В камере пена проходит под инфракрасными лампами или нагревателями. В результате сначала исчезает липкость на поверхности блока, а затем материал отверждается. Отвержденную пену разрезают на листы требуемого размера.

Типичные промышленные линии для получения блочного эластичного ППУ имеют длину от 60 до 120 м; ширина получаемых блоков – около 2 м, высота – 1–1,5 м.

Формованные эластичные и жесткие ППУ получают путем заливки смеси компонентов в форму.

Для получения формованных эластичных ППУ применяют заливочные машины низкого или высокого давлений. Формование изделий проводится путем смешения двух компонентов в смесительной головке. Первый компонент представляет собой смесь полиэфирполиола с катализаторами, водой и пеностабилизатором; второй компонент – ди- или полиизоцианат. Предварительно смазанные антиадгезионной смазкой металлические формы на конвейере подаются к заливочной машине, в которые впрыскивается композиция. Формы с пенополиуретаном плотно закрывают крышкой и подвергают отверждению. Процесс отверждения в зависимости от рецептуры вспениваемой композиции может протекать за счет внешнего подогрева форм (ППУ горячего формования) или без подогрева (ППУ холодного формования). После отверждения изделия извлекают из форм и подвергают обжиму на валках для открытия пор. Эта операция обеспечивает стабильность размеров изделия и препятствует усадке.

При формовании жестких ППУ часто заливку композиции осуществляют на месте применения. Композицию готовят в емкости путем смешения гидроксилсодержащего компонента с изоцианатным, а затем ее загружают в полость изделия, где происходит процессы вспенивания и отверждения.



Таким способом осуществляют заполнение пустотелых кирпичных стен, теплоизоляцию трубопроводов и т.д.

4.6 Метод напыления

Нанесение вспениваемой массы методом напыления (распыление) позволяет получать более тонкие слои, чем при заливке. Широко используемыми композициями для напыления являются составы жестких ППУ.

Вспениваемую композицию наносят на горизонтальные, вертикальные и изогнутые поверхности с помощью распылительного пистолета. Пистолет при распылении находится на расстоянии 50-80 см от поверхности. Обычно производительность пистолета составляет 2-3 кг/мин.

Метод напыления ППУ нашел широкое применение в строительстве для герметизации стыков и теплоизоляции.

5 МАКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Вопросы изучения технических свойств пенополимеров во взаимосвязи с их морфологией важны при разработке материалов с заранее заданным комплексом свойств, а также при решении вопросов наиболее рационального их применения. Чтобы найти эту взаимосвязь, очевидно, необходимо, знать какими параметрами характеризуется макроструктура и свойства ГП.

5.1 Макроструктурные параметры

Основными макроструктурными параметрами любых ГП являются: форма газовых ячеек, размер и степень их



вытянутости, относительное число открытых и закрытых ячеек и кажущаяся плотность.

Форма газовых ячеек. Для ячеек реального пенополимера понятие «форма» является условным. Характеризуя форму газовых ячеек, имеют в виду некую усредненную характеристику, которая определяет конфигурацию большей части ячеек материала. Согласно литературным данным, ячеистая структура большинства легких пенопластов (объемное содержание полимера составляет 5 % и меньше) имеет полиэдрическую форму преимущественно с 14-гранными ячейками. С увеличением объемной доли полимера форма ячеек сохраняется полиэдрической, однако доля полимера в вершинах (узлах) граней увеличивается, а поперечные и продольные размеры ребер (тяжей) становятся близки. При содержании полимера в ГП более 30% ячейки представляют собой сферические полости. Увеличение объемной доли полимера приводит также к уменьшению числа газовых включений.

Размер и степень вытянутости газовых ячеек. Так же как и форма ячеек, размер ячеек характеризуется только условными значениями. С помощью микроскопических методов наблюдения и последующей статистической обработки полученных данных размер ячеек обычно оценивают через так называемый *средний диаметр ячеек*. При этом предполагают, что ячейки имеют сферическую или овальную форму. Если в ГП имеется N ячеек одинаковой формы, но с разными диаметрами D_p , то средний арифметический диаметр $D_0 = \sum D_p / N$.

Макроструктура реальных пенополимеров характеризуется вытянутостью ячеек в направлении вспенивания, что сказывается на анизотропии свойств материала. Вытянутость ячеек вдоль направления вспенивания всегда проявляется резче в пенопластах, получаемых методом свободного вспенивания, и она тем больше, чем меньше объемная масса материала. При



свободном вспенивании степень вытянутости ячеек уменьшается от нижней части пеноблока к верхней, и верхние слои содержат обычно симметричные ячейки. При вспенивании в закрытой форме анизотропность макроструктуры пен всегда ниже, чем при свободном вспенивании, и удлиненные ячейки наблюдаются только вблизи стенок форм. Степень вытянутости ячеек характеризуют *коэффициентом формы ячеек*, который равен отношению их длины к ширине. Этот коэффициент, также как форма и размеры ячеек, является величиной усредненной.

Все измерения размеров пенопластов чрезвычайно трудоемки.

Доля открытых и закрытых ячеек. ГП, как отмечалось ранее (р.1), могут содержать как изолированные, так и сообщающиеся ГСЭ. В зависимости от состава исходной композиции и условий вспенивания, можно получать материалы с преимущественно закрытоячейистой (пенопласты) и открытоячейистой (поропласты) структурой. Пенопласты характеризуются лучшими теплоизоляционными свойствами, более высокой плавучестью, низкими водо- и влагопоглощением, газо- и паропроницаемостью. В то же время поропласты имеют более высокий коэффициент звукопоглощения и отличные фильтрующие свойства.

Эластичные материалы чаще имеют открытые ГСЭ, а жесткие- закрытые ГСЭ. Однако у этого правила есть исключения, что определяется разнообразием методов газонаполнения и оборудованием для вспенивания. Закрытоячейистую структуру имеют, как правило, пенопласты на основе полиуретанов, эпоксидных смол, кремнийорганических полимеров, поливинилхлорида, полистирола и т.д. В то же время в пенопластах на основе фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол преобладает открытоячейистая структура. Эластичный пенополиэтилен имеет больше закрытых



ячеек, в то время как эластичные ППУ характеризуются открытоячеистой структурой.

Различные методы обработки готовых пенополимеров позволяют превращать закрытоячеистые структуры в открытоячеистые путем разрушения стенок ячеек с помощью гидролиза, окисления, применением повышенных или пониженных давлений, механической обработкой. С помощью таких приемов получают *ретикулярные* пены, в которых отсутствуют стенки ячеек и вся полимерная фаза сосредоточена в ребрах ячеек. Такие материалы являются «абсолютными поропластами». По методу щелочного гидролиза получают эластичные и жесткие ретикулярные полиуретановые пены на основе сложных полиэфиров (в результате щелочного гидролиза стенки ячеек разрушаются быстрее, чем ребра, имеющие большую толщину). С помощью обжима на валках изделий из формованного эластичного ППУ добиваются открытия замкнутых ячеек, присутствующих в остаточных количествах в структуре поропласта.

Кажущаяся плотность ρ_k - величина, характеризующая соотношение твердой и газовой фаз в газонаполненных полимерах. Она рассчитывается по формуле:

$$\rho_k = m / V, \text{ кг/м}^3$$

где: m - масса образца, кг; V - объем образца, м³.

Современные технологии позволяют получать пеноматериалы с широким диапазоном кажущейся плотности – от 3 до 900 кг/м³.

Кажущаяся плотность является величиной усредненной в пределах одного пеноизделия. При вспенивании композиции в закрытой форме получаемое изделие имеет наружные более уплотненные слои, чем в середине. При свободном вспенивании



величина ρ_k уменьшается по высоте пеноизделия (в направлении снизу вверх).

Для интегральных пенопластов этот показатель имеет минимальные значения в центральных слоях изделия, а в поверхностных достигает плотности монолитного материала. На рис. 8 показана кривая распределения плотности интегрального пенопласта.

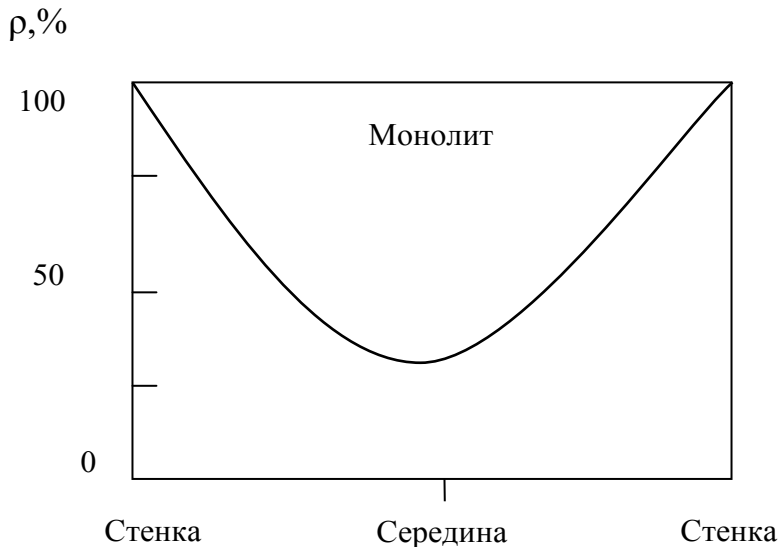


Рис. 8. Кривая распределения кажущейся плотности (ρ_k) в интегральном пенопласте.

Кажущаяся плотность связана со средним диаметром ячеек гиперболической зависимостью (рис. 9).



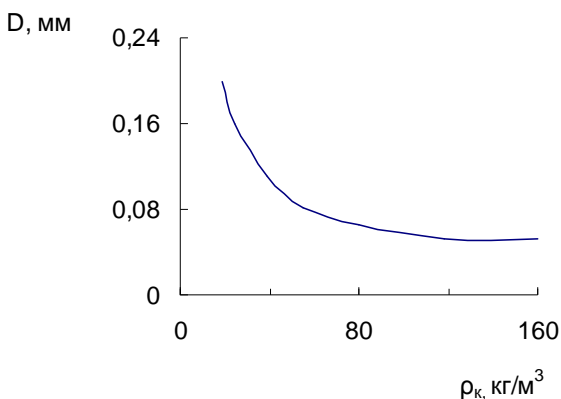


Рис. 9. Зависимость среднего диаметра ячеек (\bar{D}) от кажущейся плотности (ρ_k) полистирольного пенопласта.

Кажущуюся плотность можно регулировать содержанием ГО или вспенивающего агента: увеличение их содержания приводит к снижению кажущейся плотности. Вместе с тем кажущаяся плотность каждого вида пеноматериала имеет предельное минимальное значение. И уже увеличение количества ГО в исходной композиции сверх критического значения не приводит к дальнейшему уменьшению плотности. (рис. 10). Кроме того, большие количества ГО экономически не выгодно, т.к. удорожает продукцию, а также загрязняет ее (см. р. 2.1.3).

Вопрос взаимосвязи кажущейся плотности и содержания в структуре пеноматериала открытых или закрытых ячеек мало изучен. Известно только, что для любых типов полимерных композиций относительное содержание открытых ГСЭ увеличивается по мере того, как уменьшается кажущаяся

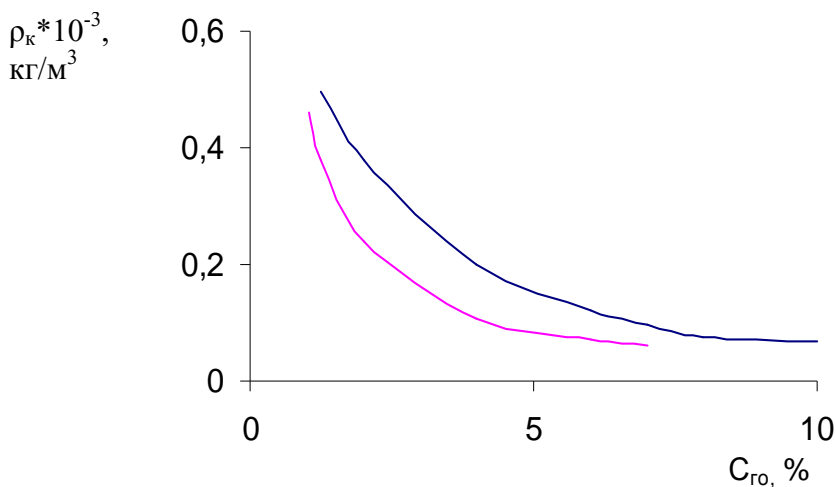


Рис. 10. Зависимость кажущейся плотности (ρ_k) пенопластов от содержания ГО ($C_{го}$) в исходной полимерной композиции: 1 – пенополистирол марки ПС-1; 2 – пеноэпоксид марки ПЭ-2Т.

плотность пенопласта. Причина этого явления достаточно очевидна: возрастание размеров ячеек, сопровождается уменьшением толщины их стенок и ребер, приводит в конечном итоге к разрыву стенок ячеек.

5.2 Основные свойства газонаполненных полимеров

5.2.1 Механические свойства

Механические свойства представляют собой комплекс показателей, характеризующих поведение полимерных материалов под действием механических усилий. Под действием механических сил материал деформируется, а при достаточно сильных и длительных воздействиях разрушается. В



соответствии с этим различают деформационные и прочностные свойства.

Механические показатели используются для количественной оценки свойств ГП, при разработке рецептур композиций, а также для контроля качества материалов.

Механические испытания ГП различаются типом деформации: растяжение, сжатие, изгиб и т.д. и режимом нагружения: статический и динамический.

Основным механическим показателем ГП при статическом нагружении являются: разрушающее напряжение (прочность) при растяжении, сжатии, раздире, изгибе, адгезионная прочность, напряжение при сжатии, твердость, относительное удлинение при разрыве, относительная остаточная деформация при сжатии.

Разрушающее напряжение при растяжении σ_p (МПа) – величина, равная отношению нагрузки, при которой разрушился образец в условиях растяжения, к начальной площади его поперечного сечения.

Относительное удлинение при разрыве ε_p (%) – величина, соответствующая удлинению образца в момент разрыва.

Разрушающее напряжение при раздире $\sigma_{разд}$ (МПа) – показатель, характеризующий прочность эластичного пеноматериала в условиях концентрации напряжения, которое специально создается нанесением надреза на образец. Испытание позволяет судить о стойкости эластичного пенопласта к разрушению при нарушении его целостности.

Разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{сж}$ (МПа) – величина, соответствующая отношению сжимающей нагрузки, вызывающей разрушение образца или появления трещин, к начальной площади его поперечного сечения. Показатель определяют для жестких пенопластов.



Разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ (МПа) – показатель, характеризующий способность жесткого пенопласта сопротивляться действию изгибающей нагрузки до определенного предела, после чего образец разрушается.

Адгезионная прочность $\sigma_{\text{адг}}$ (МПа) – показатель, характеризующий прочность связи пенопласта с конструкционным материалом. Показатель определяют для пенопластов, вспениваемых во внутренней полости конструктивных элементов, например, при изготовлении «сэндвич-панелей».

Напряжение при сжатии σ_{10} , σ_{20} , σ_{40} , σ_{60} , (МПа) – величина, соответствующая отношению сжимающей нагрузки, вызывающей требуемую деформацию образца, к начальной площади его поперечного сечения. При испытании жестких пенопластов деформация сжатия составляет 10 %, а для эластичных пеноматериалов – 20, 40 и 60%.

Твердость (поверхностная прочность) H (Н) – показатель, характеризующий способность материала сопротивляться внедрению индентора определенной формы и размеров на заданную величину деформации. Показатель определяют для эластичных пеноматериалов.

Остаточная деформация сжатия $\epsilon_{\text{ост сж}}$ (%) – показатель, характеризующий изменение толщины образца после выдержки его в условиях постоянной сжимающей нагрузки в течение заданного времени при постоянной температуре и деформации с последующей выдержкой без нагрузки. Показатель определяют для эластичных пеноматериалов.

Основными механическими показателями ГП при динамическом нагружении являются: ударная вязкость, эластичность по отскоку, усталость при циклическом сжатии.



Ударная вязкость a (кДж/м²) – показатель, характеризующийся энергией, затрачиваемой при ударе на разрушение образца.

Эластичность по отскоку \mathcal{E} (%) – величина, равная отношению энергии, возвращенной эластичным образцом бойку после удара, к общей энергии, затраченной на удар.

Усталость при циклическом сжатии $\epsilon_{ост}$ (%) – показатель, оцениваемый остаточной деформацией эластичного пеноматериала после его многократного сжатия.

5.2.2 Теплофизические свойства

В процессе эксплуатации изделия из ГП подвергаются воздействию не только механических сил, но и целого ряда других факторов, например, окружающей среды, тепла, холода и др. Эти воздействия вызывают изменение структуры и свойств материала. Влияние температурного поля оценивается теплофизическими свойствами ГП, к которым относятся теплопроводность, теплоемкость, стабильность размеров, тепловое расширение, теплостойкость и морозостойкость.

Теплопроводность - способность полимерных тел переносить тепло от более нагретых элементов к менее нагретым. Теплопроводность принято оценивать *коэффициентом теплопроводности λ* (Вт/м·К) – количество тепла, переносимое через единицу поверхности за единицу времени, при градиенте температуры, равном единице.

Теплоемкость – количество теплоты, затрачиваемое для изменения температуры тела на один градус. Отношение теплоемкости к единице количества вещества называется *удельной теплоемкостью c* (Дж/кг·К).

Стабильность размеров (%) – показатель,



характеризующий изменение длины ΔL , ширины ΔB и толщины Δh образца после его выдержки в течение определенного времени при выбранной температуре и влажности окружающей среды.

Тепловое расширение количественно оценивается *температурным коэффициентом линейного расширения* α_T (град⁻¹), характеризующим приращение длины образца, вызванного изменением его температуры.

Теплостойкость – способность материала не размягчаться при повышении температуры. Количественной характеристикой теплостойкости служит *температура*, при которой величина линейной усадочной деформации материала не превышает 1 %. Теплостойкость также оценивают по *коэффициенту теплостойкости*, который равен отношению значений тех или иных свойств при некоторой повышенной температуре к значению этих свойств при комнатной температуре.

Морозостойкость – способность материала сохранять свои эксплуатационные свойства при пониженных температурах. Критерием морозостойкости пеноматериалов служит *температура хрупкости* – это температура, ниже которой образец проявляет хрупкость. Морозостойкость также характеризуют *коэффициентом морозостойкости*, равным отношению значений тех или иных свойств при некоторой пониженной температуре к значению этих свойств при комнатной температуре.

Теплостойкость и морозостойкость позволяют определить верхний и нижний допустимые температурные интервалы эксплуатации газонаполненного полимерного изделия.



5.2.3 Акустические свойства

Акустические свойства характеризуют процессы взаимодействия материала с инфразвуковыми, звуковыми и ультразвуковыми волнами.

Акустические свойства ГП принято характеризовать коэффициентом звукопоглощения β , равным отношению поглощенной материалом энергии звука к падающей энергии звука.

5.2.4 Электрические свойства

Под электрическими свойствами понимают совокупность показателей, характеризующих поведение пеноматериалов в электрическом поле. К этим показателям относятся диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, электрическая проводимость и электрическая прочность.

Электрические характеристики определяют выбор пенопласта для его применения в качестве конденсаторного диэлектрика или электроизоляционного материала.

Диэлектрическая проницаемость ϵ – величина, равная отношению емкости электрического конденсатора, между обкладками которого пенопласт, к емкости того же конденсатора, между обкладками которого вакуум. Диэлектрическая проницаемость характеризует степень поляризуемости диэлектрика под действием внешнего электрического поля. Чем меньше значения диэлектрической проницаемости, тем лучше электроизоляционные свойства материала.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ – безразмерная величина, характеризующая степень рассеивания энергии электрического поля в диэлектрике. Эта энергия затрачивается на поляризацию и электропроводность и переходит в теплоту.



Чем меньше значения $\operatorname{tg} \delta$, тем лучше электроизоляционные свойства материала.

Электрическая проводимость – способность материалов пропускать электрический ток при приложении электрического напряжения. В прикладных целях электропроводимость характеризуют удельным объемным электрическим сопротивлением, а также удельным поверхностным электрическим сопротивлением.

Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_V (Ом·м) – сопротивление, оказываемое 1 м³ материала, помещенного в электрическое поле (т.е. между электродами), проходящему через него току.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление ρ_S (Ом) – сопротивление, создаваемое 1 м² поверхности материала, помещенного в электрическое поле, проходящему по поверхности току.

Чем больше удельное электрическое сопротивление, тем лучше электроизоляционные свойства материала.

Удельное электрическое сопротивление представляет собой однозначное число, умноженное на 10 в соответствующей степени.

Электрическая прочность $E_{пр}$ (В/м) – минимальная напряженность внешнего электрического поля, при которой происходит пробой диэлектрика, т.е. диэлектрик теряет свои электроизоляционные свойства и становится проводником.

5.2.5 Огнестойкость

Огнестойкость – способность материала противостоять действию огня. Основными показателями, используемыми для оценки огнестойкости ГП, являются кислородный индекс воспламеняемости и скорость распространения пламени.



Кислородный индекс воспламеняемости (%) – минимальное содержание кислорода в азотно-кислородной смеси, при котором материал еще может загореться. Чем выше содержание кислорода в азотно-кислородной смеси, тем лучше огнестойкость материала.

Скорости распространения пламени V (мм/мин) – величина, равная отношению длины сгоревшего участка образца к времени горения образца на этом участке.

5.2.6 Химическая стойкость

Химическая стойкость ГП характеризуется их отношением к различным агрессивным средам (воде, кислотам, щелочам, маслу, топливу и т.д.). Химическая стойкость материалов в агрессивных средах наиболее часто оценивают по изменению массы образца. В результате испытаний устанавливают зависимость изменения массы образца от времени его пребывания в агрессивной среде.

Важнейшими показателями материала, определяющим его пригодность для эксплуатации, являются стойкость к действию воды и водяных паров.

Водостойкость – способность материала сохранять свои свойства при длительном воздействии воды. Водостойкость характеризуют *водопоглощением W (%)* – количеством воды, которое поглощает материал за определенный промежуток времени пребывания в воде при комнатной температуре.

Влагостойкость – способность материала сохранять свои свойства при длительном воздействии влажного воздуха. Влагостойкость характеризуют *влагопоглощением φ (%)* – количеством воды, которое материал поглощает после пребывания в течение заданного времени в воздухе с



относительной влажностью 95-98 % при 20 °С. Показатель определяют для жестких пенопластов.

Стойкость пеноматериалов к агрессивным средам может также оцениваться по коэффициенту изменения того или иного показателя (объема, механических, электрических и других свойств), который равен отношению значения этого показателя после воздействия агрессивной среды к его значению до испытания.

5.3 Влияние макроструктурных параметров на свойства газонаполненных полимеров

5.3.1. Механические свойства

На механические свойства пенополимеров влияет их кажущаяся плотность, размер и форма ячеек, а также природа полимерной основы.

Прочностные характеристики различных пенопластов в зависимости от кажущейся плотности приведены в таблице 6. Из данных таблиц следует, что с увеличением плотности прочностные показатели материала возрастают.

Пенополимеры обладают анизотропией механических показателей, которая наиболее отчетливо проявляется для материалов, изготовленных на основе реактопластов. Анизотропия свойств обусловлена вытянутой формой ячеек и их ориентацией в направлении вспенивания композиции. Степень вытянутости ячеек, оцениваемая количественно коэффициентом формы (р. 5.1), зависит от технологии изготовления пеноматериала. Свободное вспенивание композиции способствует образованию ячеистых направленных структур.



Таблица 6

Механические свойства пенопластов

Пенопласт	ρ_k , кг/м ³	σ_p , МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа
Пенополи- уретан	32	0,6	0,3	0,5
	64	0,9	0,7	1,1
	95	1,4	1,1	1,8
	127	2,1	1,6	2,6
	159	2,7	2,3	3,6
	190	3,1	3,4	-
	320	5,1	8,9	-
Пенополи- винил- хлорид	70	1,5	0,4	-
	130	2,0	0,7	-
	220	4,5	1,5	-
Пенополи- пропилен	35	7,9	-	-
	74	11,8	0,5	1,6
Пенополи- стирол	20	0,1	0,2	0,4
	40	0,8	0,4	-
	100	2,2	1,5	3,0
Пенополи- эпоксид	100	1,4	1,0	1,1
	210	-	3,5	-
	320	-	7,7	7,0



Напротив, при вспенивании в замкнутых формах (стесненное вспенивание) получают более изотропные материалы. Для жестких пенополиуретанов прочность при сжатии в направлении вспенивания примерно вдвое больше прочности при сжатии в направлении перпендикулярном подъему пены. (табл. 7).

Таблица 7

Свойства жестких пенополиуретанов

Свойства	$\rho_k = 24 \text{ кг/м}^3$	$\rho_k = 32 \text{ кг/м}^3$
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	0,21	0,28
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа: в направлении подъема пены перпендикулярно направлению подъема пены	0,14 0,07	0,32 0,17

Для пенопласта торговой марки ФРП-1, полученного на основе фенолформальдегидной смолы, разрушающее напряжение при сжатии в направлении вспенивания и в перпендикулярном отличается на 20–30%.

Адгезионная прочность определяется главным образом природой полимерной основы.

Полистирольные пенопласты в процессе формования имеют слабую адгезию к стали и дюралюминию. Хорошую адгезию к большинству материалов имеют ГП на основе полиуретанов, эпоксидных, карбамидных и др. полярных олигомеров. Фенольные пенопласты проявляют удовлетворительную адгезию. (табл. 8).



Таблица 8

Адгезионная прочность пенопластов к различным материалам

Пеноплет	ρ_k , кг/м ³	$\sigma_{адг}$, МПа		
		со сталью	с дюр-алюминием	с фанерой
Пенополистирол	90	0,21	0,21	-
Фенольный пенопласт	200	0,75	0,48	0,36
Пенополиуретан	200	1,04	0,61	0,56
Пенополиэпоксид	30	2,00	2,1	-

5.3.2 Теплопроводность

Одним из наиболее ценных свойств пенопластов, обеспечивающих их широкое применение в различных областях промышленности, является их низкая теплопроводность, характеризующая коэффициентом теплопроводности λ . На его значение оказывает влияние кажущаяся плотность, размер ячеек, степени их вытянутости, природа газа, находящегося в ячейках, доля открытых и закрытых ячеек.

Зависимость λ от кажущейся плотности носит экстремальный характер (рис. 11). Минимальные значения λ наблюдается в интервале ρ_k от 20 до 50 кг/м³. При более низких значениях ρ_k теплопроводность возрастает, что связано с увеличением содержания в структуре материала открытых ячеек и возникновением в результате этого конвективных потоков. При $\rho_k > 50$ кг/м³ увеличение λ обусловлено вкладом теплопроводности полимера.



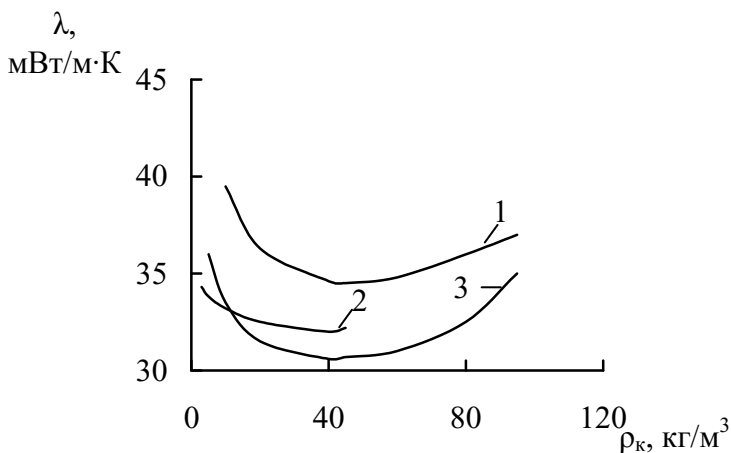


Рис. 11. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) от кажущейся плотности (ρ_k) пенопласта: 1 – пенополистирол; 2 – карбамидный пенопласт; 3 – фенольный пенопласт.

Наличие в структуре мелких ячеек благоприятно влияет на теплоизоляционные свойства, в то время как крупные ячейки наоборот, ухудшают их (рис. 12).

Влияние анизотропии пеноматериала на его теплопроводность показано на рис. 13. Увеличение коэффициента формы ячеек приводит к росту λ , если поток тепла распространяется параллельно направлению вытянутости ячеек.

Увеличение доли закрытых ячеек способствует снижению λ (рис. 14), т.е. пеноматериал, содержащий изолированные ГСЭ, будет характеризоваться лучшими теплоизоляционными свойствами, в сравнении с таковым, содержащим сообщающиеся ГСЭ.



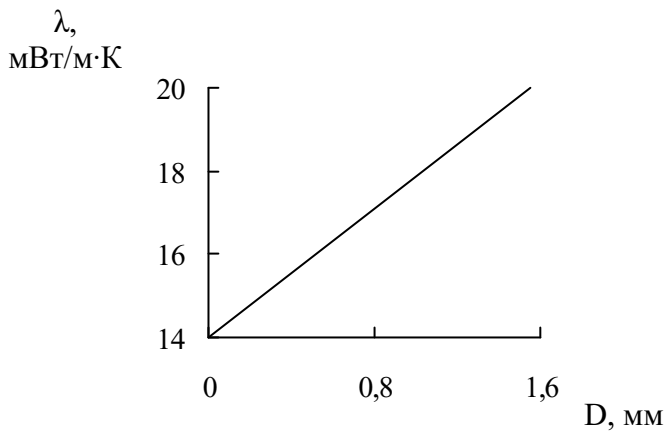


Рис. 12. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) пенополиуретана от диаметра ячеек (D).

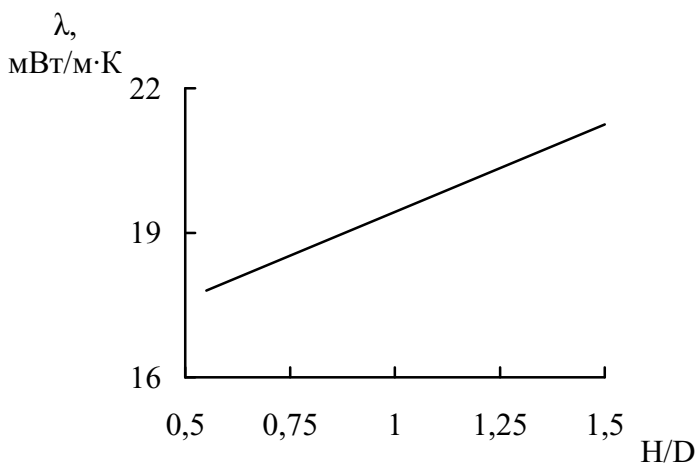


Рис. 13. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) пенополиуретана от коэффициента формы ячеек (H/D).



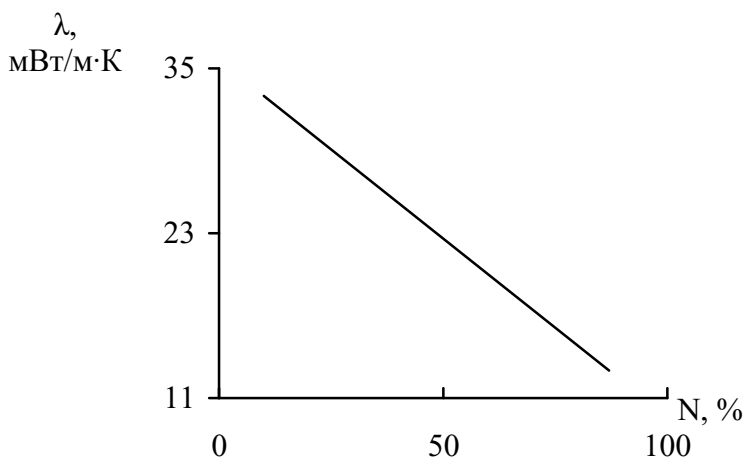


Рис. 14. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) пенополиуретана от доли замкнутых ячеек (N).

Существенное влияние на λ оказывает природа газовой фазы. Низкое значение λ имеют газы с более высокой молекулярной массой. Так, λ воздуха – $241 \cdot 10^{-4}$, диоксида углерода – $147 \cdot 10^{-4}$, трихлорфторметана (фреон-11) – $98 \cdot 10^{-4}$ Вт/м·К при 0°C . По этой причине у пеноматериалов, вспененных фреоном, λ оказывается существенно ниже, чем при заполнении ячеек диоксидом углерода, либо воздухом. Кроме того, у фреонов проницаемость через полимерную пленку значительно ниже в сравнении с диоксидом углерода и воздухом. Например, при нахождении воздуха в ячейках пенополиуретана $\lambda=21$, диоксида углерода – 13, а трихлорфторметана – 7 мВт/м·К.

Повышение температуры эксплуатации пеноматериала приводит к возрастанию λ .



Уплотненная корка, имеющаяся на поверхности изделия из пеноматериала, увеличивает стабильность коэффициента λ .

5.3.3 Акустические свойства

Коэффициент звукопоглощения β зависит от частоты звука, доли открытых и закрытых ячеек, толщины образца и его плотности

Пенополимеры слабо поглощают звук низких частот и имеют высокий коэффициент β в области частот 1000 Гц и более (табл. 9).

Таблица 9

Значения коэффициента звукопоглощения

Наименование пенопласта	ρ_k , кг/м ³	Диапазон частот, Гц	β
Пенополистирол	150	200–600	0,1
		1200	0,8
Пенофенол-формальдегид	100	100–1000	0,01–0,04
	45	100–1000	0,03–0,06
	170	100–1000	0,1–0,28

Коэффициент β повышается при увеличении содержания открытых ячеек в структуре пеноматериала. Поэтому открытопористые пеноматериалы часто применяются в звукоизолирующих конструкциях.

На акустические свойства ГП в области низких частот заметно влияет толщина образца. На рис. 15 показана частотная характеристика открытопористого пенополивинилхлорида. В области низких частот коэффициент β этого материала возрастает с увеличением толщины образца. Для средних и высоких частот такой зависимости не наблюдается.



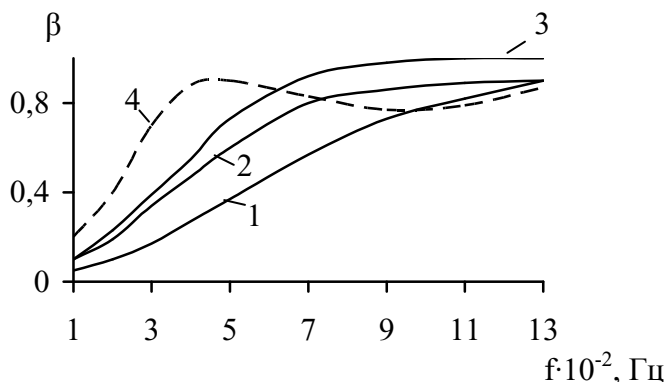


Рис. 15. Зависимость коэффициента звукопоглощения (β) пенополивинилхлорида толщиной 30 (1), 50 (2, 3) и 80 (4) мм кажущейся плотности 100 (1, 3, 4) 200 (2) кг/м^3 от частоты (f).

С увеличением кажущейся плотности коэффициент β уменьшается. Из рис. 15 видно, что при одной и той же толщине слоя (50 мм) образец пенополивинилхлорида с $\rho_k = 100 \text{ кг/м}^3$ (кривая 3) обладает лучшими звукопоглощающими свойствами, чем образец с $\rho_k = 200 \text{ кг/м}^3$ (кривая 2).

Звукоизоляция более эффективна, когда ГП находится не во влажном, а в воздушно-сухом состоянии.

5.3.4 Электрические свойства

По своим электрическим свойствам пенопласты являются типичными диэлектриками, благодаря чему они широко применяются в радиоэлектронике и электротехнике.

Природа полимера слабо влияет на значения диэлектрической проницаемости ϵ и электрической прочности $E_{\text{пр}}$, но существенно сказывается на показателе тангенса угла



диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$. Наличие в полимерной матрице полярных групп (гидроксильной, нитрильной и других) приводит к повышению величины $\text{tg } \delta$, а, следовательно, к ухудшению электроизоляционных свойств материала.

При низких температурах пенополимер становится более жестким и полярные группы в нем теряют подвижность, что вызывает уменьшение $\text{tg } \delta$. Наоборот, при повышенных температурах значения $\text{tg } \delta$ возрастают (табл. 10). В наименьшей степени зависимость электроизоляционных свойств от температуры наблюдается для кремнийорганических пенопластов.

Таблица 10

Влияние температуры на значения тангенса угла диэлектрических потерь пенопластов

Наименование пенопласта	ρ_k , кг/м ³	tg δ при температурах, °С	
		20	150
Пенополиуретан	100	0,0015	0,005
	200	0,005	0,013
Фенольный пенопласт	100	0,005	0,009
	200	0,009	0,018
Кремнийорганический пенопласт	200	0,002	0,0026*

*Показатель при 200° С

Диэлектрические показатели пенополимеров зависят от природы использованного при вспенивании ГО и его количества (рис. 16). Например, полистирольный пенопласт вспененный диазоаминобензолом, имеет наилучшие значения $\text{tg } \delta$, поскольку при разложении указанного ГО выделяется азот и образуются слабополярные дифениламины. Продукты разложения азо-



бис(изобутиронитрил) полярны, что обуславливает увеличение $\text{tg } \delta$. Низкие значения $\text{tg } \delta$ имеет беспрессовый пенополистирол, для изготовления которого применяют неполярный ГО – изопентан (р. 4.2).

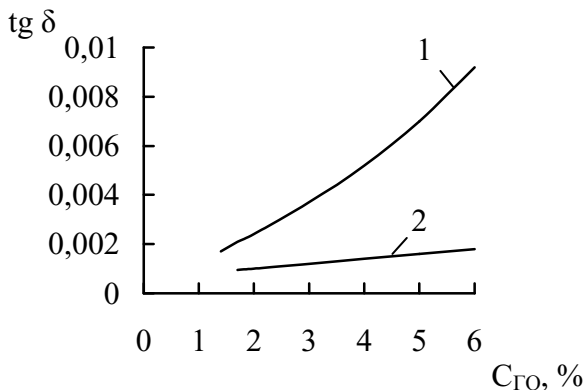


Рис. 16. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) от концентрации газообразователя ($C_{ГО}$): 1 – пенполистирол ($\rho_{к,} = 500 \text{ кг/м}^3$), вспененный 2,2¹ – азобис(изобутиронитрил); 2 – пенополистирол ($\rho_{к,} = 500 \text{ кг/м}^3$), вспененный диазаминобензолом.

Рассматривая пенопласты на основе полиуретанов, можно отметить, что использование в качестве ГО галогенуглеводородов (фреонов), обладающих хорошими изоляционными свойствами, позволяет получать материалы с достаточно высокой $E_{пр}$. Однако, как только фреон продиффундирует через стенки ячеек и заменится воздухом и, особенно влагой, $E_{пр}$ пенопласта снизится. Таким образом, следует ожидать, что в процессе старения $E_{пр}$ образцов пенополиуретана, полученных резкой пеноблоков, будет уменьшаться. в то время как у панелей или других изделий с



формованной и, особенно, уплотненной поверхностью она практически не будет изменяться.

Достаточно сильное влияние на электроизоляционные свойства пенопластов оказывает кажущаяся плотность, увеличение которой приводит к повышению ϵ , $\text{tg } \delta$ и $E_{\text{пр}}$ (табл. 10, рис. 17,18,19).

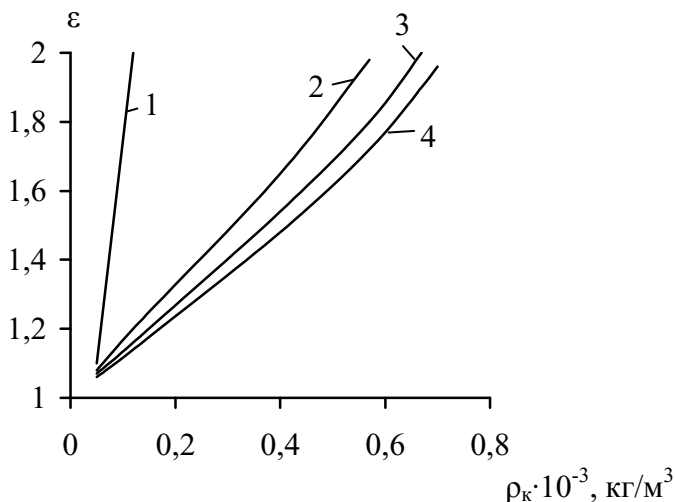


Рис. 17. Зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) пенополимеров от кажущейся плотности (ρ_k): 1 – пенополивинилхлорид; 2 – пенофенолформальдегид; 3 – пенополиуретан, пеноэпоксид; 4 – пенополистирол.



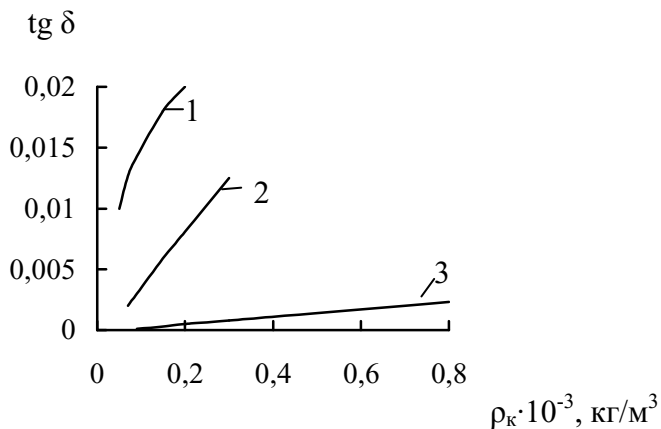


Рис. 18. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) пенополимеров от кажущейся плотности (ρ_k): 1 – пенополивинилхлорид; 2- пенополиуретан; 3 – пенополистирол.

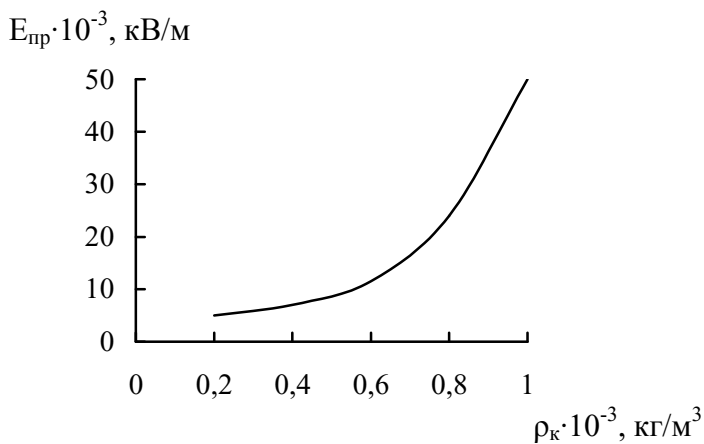


Рис. 19. Зависимость электрической прочности ($E_{\text{пр}}$) пенополистирола от кажущейся плотности (ρ_k).



5.3.5 Химическая стойкость

Водопоглощение W и влагопоглощение ϕ зависят от структуры пенополимеров. Как правило, материалы с преобладающей закрытой ячеистой структуры имеют низкие значения W и ϕ . В поропластах, имеющих открытоячеистую структуру, влага непрерывно проникает в объем материала, поэтому они характеризуются высокими показателями W и ϕ .

На сорбционную способность пенистых полимеров влияет и размер элементарных ячеек структуры. Например, образец со средним диаметром ячеек 0,08 мм за 30 суток пребывания в воде имеет втрое меньшее водопоглощение по сравнению с диаметром ячеек 0,48 мм. Водопоглощение фенольного пенопласта с мелкоячеистой структурой составляет 2-3, а с крупноячеистой – 12–14 %. Наличие на поверхности изделий уплотненной пленки (корки) снижает сорбционную способность пенополимера.

С увеличением кажущейся плотности пенопластов их влаго- и водопоглощение уменьшается (рис. 20)

Другие химические реагенты действуют на пенополимеры так же, как и на монокристаллические полимеры. Однако при оценке химической стойкости необходимо учитывать более развитую удельную поверхность этих материалов, которая способствует более интенсивному воздействию на образцы агрессивных сред. Особенно наглядно это проявляется при действии на пенопласты органических растворителей. Уплотненная корка, имеющаяся на поверхности изделия, снижает поглощение агрессивных сред, повышая тем самым устойчивость пенопластов.



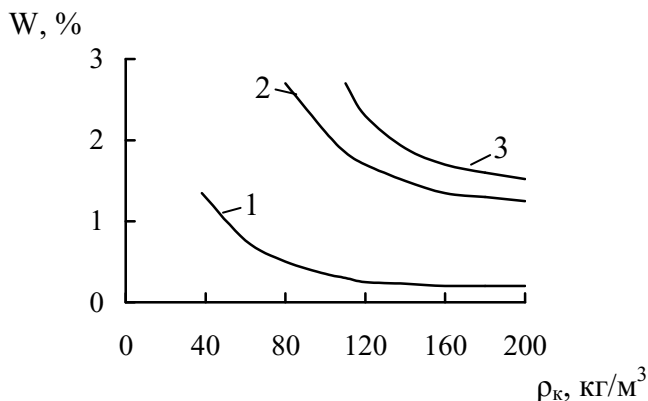


Рис. 20. Зависимость водопоглощения (W) пенопластов от кажущейся плотности (ρ_k): 1 – пенополистирол; 2 – пенополивинилхлорид; 3 – пенофенолформальдегид.

Качественная характеристика химической стойкости пенопластов в наиболее распространенных химических средах представлена в табл. 11.

Полистирольные пенопласты устойчивы к воздействию слабых и сильных минеральных кислот (кроме концентрированных азотной и соляной), а также к слабым и сильным щелочам. Они сильно набухают в бензине и имеют значительный привес в маслах. Сложные эфиры, кетоны, ароматические и хлорированные углеводороды оказывают на них разрушающее воздействие.

Поливинилхлоридные пенопласты противостоят воздействию как кислот, так и щелочей. По сравнению с полистирольными, поливинилхлоридные пенопласты более стойки к органическим растворителям.

Пенополиуретаны стойки в органических растворителях. В ацетоне они набухают и размягчаются. Обсуждаемые материалы на основе сложных полиэфиров хорошо противостоят



Таблица 11. Химическая стойкость пенопластов

Наименование среды	Пенопласты			
	полистирольные	поливинилхлоридные	полиуретановые	фенольные
1	2	3	4	5
Разбавленные и умеренные кислоты:				
серная	+	+	+	+
соляная	+	+	+	+
фосфорная	+	+	+	+
азотная	0	+	0	+
муравьиная	+	+	+	0
уксусная	+	+	+	0
Щелочь	+	+	+	-
Аммиачная вода	+	+	+	-
Спирты	0	+	+	-
Ацетон	-	-	0	0
Кетоны	0	-	0	0
Эфиры	-	-	0	0
Этилацетат	-	-	0	0
Толуол	-	-	+	-
Четыреххлористый углерод	-	+	0	-
Бензин	-	+	+	+
Нефть	-	0	+	-
Растительные и животные масла	+	+	+	-

Примечание. Знак «+» означает, что пенопласты стойкие; «-» – разрушаются; «0» - слабостойкие.



воздействию бензина и масел.

Фенольные пенопласты стойки в разбавленных и умеренных минеральных кислотах, но щелочи разрушают их. При контакте со спиртами и кетонами эти материалы набухают, разрушаются в ацетоне.

Пенопласты на основе эпоксидных смол являются одними из наиболее химически стойких пеноматериалов. Они характеризуются высокой стойкостью к действию химических реагентов, нефтепродуктов и растворителей. В то же время пеноэпоксиды не стоки к действию кетонов.

6 ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

ГП характеризуются малыми значения кажущейся плотности, превосходными тепло-, электро- и звукоизоляционными свойствами, высокой жесткостью конструкций при их малом весе, а мягкие материалы – эластичностью и стойкостью к циклическим нагрузкам.

Все эти отличительные характеристики определяют и области применения ГП.

6.1 Строительство

Пенополиизоцианурат,
пенополиуретаны,
пенофенопласты,
пенополистирол

Внутренний слой навесных и несущих сэндвич-панелей.

Пенополиуретаны,
карбамидные пены.

Заполнение пустотелых кирпичных стен, ремонт старых зданий и построек.



Пенополиуретаны,
пенофенопласты,
карбамидные пены.

Утепление кровельных
панелей и вентилируемых
чердаков.

Пенофенопласты,
пенополиуретаны,
пенополистирол.

В конструкциях сборно-
разборных передвижных
домиков, предназначенных для
дальних и труднодоступных
районов.

Пенополивинилхлорид,
пенополиэтилен,
пенополиуретаны.

Герметизация и уплотнение
стыков панелей.

Пенополиуретаны,
пенофенопласты.
сотопласты

Утепление потолков,
широкоплетных сводов и
надувных куполов
выставочных и зрелищных
сооружений.

Пенополиуретаны,
пенополивинилхлорид.

«Плавающие» полы и
утепленный линолеум.

Пенополиуретаны,
пенополиэтилен.

Изоляция междуэтажных
перекрытий, оконных и
дверных проемов,
труднодоступных участков.

Пеноэпоксиды,
пенополиуретаны.

Предотвращение промерзания
бетонного основания и тела
плотин.



Пенополиуретаны, пенофенопласты.	Для быстровозводимых малоэтажных построек.
Пенополиэтилен.	Подложка для настила ламинатных полов.
Сотовый поликарбонат.	Теплосберегающее остекление спорткомплексов, бассейнов, супермаркетов, переходов между зданиями, теплиц, автостоянок, зимних садов, животноводческих комплексов.

6.2 Транспортное машиностроение

Пенополиуретаны, в том числе интегральные, пенополивинилхлорид, вспененные АБС-пластики.	Декоративная облицовка сидений, дверей, салона, пультов управления и т.д.
Эластичные пенополиуретаны.	Набивка сидений транспортных средств.
Пенополиуретаны, пенофенопласты, пенополистирол, пенополиэтилен, сотопласты.	Изоляция кабин автомобилей, кают, а также полов, крыш и стен пассажирских и изотермических вагонов.
Пенополиуретаны, пенополивинилхлорид,	Вибродемпфирующий и силовой заполнители крыльев



сотопласты.

фюзеляжа, переборки и других элементов авиационных конструкций, воздушные фильтры в двигателях внутреннего сгорания.

Ретикулярные пенополиуретаны.

Для предотвращения взрыва горючего в топливных баках при пробоях.

Пенополиуретаны, пенофенопласты, пенополиэтилен.

Изоляция служебных, жилых и грузовых судовых помещений.

Пеноэпоксиды, пенополиуретаны.

Поплавки и расходомеры в топливных баках.

Пенополиуретаны

Экспресс ремонт прокола шин.

6.3 Холодильная техника

Пенополиуретаны, пенофенопласты, пеноэпоксиды, пенополистирол, пенополиэтилен.

В холодильных установках. Изоляция бытовых и промышленных холодильников. В торговом холодильном оборудовании.

Пенополиуретаны, пенофенопласты, пеноэпоксиды, пенополистирол, пенополиэтилен.

Емкости для перевозки криогенных жидкостей. Изоляция трубопроводов сжиженного газа.



Пенополистирол, пенополиуретаны, пеноматериалы на основе микрофер. Контейнеры, рефрижераторы и тара для транспортировки замороженных и скоропортящихся пищевых продуктов.

6.4. Радиоэлектроника, электроника и электротехника

Пенополиуретаны, пеноэпоксиды, пеноматериалы на основе микрофер. Герметизация и капсулирование электронных схем, модулей и блоков.

Пенополиэтилен, пенополиизоцианурат. Электроизоляция проводов, токопроводящих жил и коаксиальных кабелей.

Пенополиуретаны, пеноэпоксиды, пенополиизоцианурат, пенополиэтилен. Диэлектрики в аккумуляторах и ферритовых изоляторах.

Пенополиуретаны, пенополистирол, пенополиизоцианурат. Обтекатели антенн и поисковых устройства радарных установок.

Пенополиэтилен. Электротехническая бумага и материал для абажуров светильников.

Пенополиуретаны, пенополистирол. Упаковка электронного и оптического оборудования,



приборов и точной механики и оптики.

6.5 Легкая промышленность

Эластичные и интегральные пенополиуретаны.	Сидения и спинки мягкой мебели.
Пенополиуретаны, АБС-пены.	Художественные и сувенирные изделия, имитирующие дерево, кожу и другие материалы.
Эластичные пенополиуретаны	Подушки, матрасы, одеяла и другие постельные принадлежности. Утепленная спортивная и рабочая одежда, пальто и т.п.
Пенополиуретаны, пенополивинилхлорид.	Синтетическая кожа и материалы низа обуви и верхней одежды
Пенополиуретаны, пенополистирол, пенополиэтилен.	Игрушки.
Эластичные пенополиуретаны, пенополиэтилен.	Пляжные и ваннные коврики, гигиенические губки.
Пенофенопласты, пенополистирол, пенополиуретаны.	Изготовление кино- и театральных декораций, рекламных надписей и



вывесок, архитектурное
моделирование и
макетирование.

6.6 Другие области техники

Синтактные пеноматериалы, Орудия рыболовства лова
пенополистирол, (поплавки, тралы, распорные
пенополивинилхлорид, щитки) и маркировочные
пенополиэтилен. приспособления на воде.

Пенополистирол, Спортивный инвентарь, учебные
пенополиуретаны, принадлежности.
пенополиэтилен.

Пенополивинилхлорид, Плавающие, спасательные и
пенополиэтилен, переправочные водные
пенополиуретаны. средства (плоты, понтоны,
лодки, нагрудники, круги и
т.п.)

Синтактные пеноматериалы. Повышение плавучести и
грузоподъемности
глубоководных аппаратов.

Пенополиуретаны, Снятие с рифов и мелей,
пенополистирол. подъем затонувших кораблей.

Открытопористые Очистка поверхности от
пенофенопласты, разлива нефти и
пенополиуретаны. нефтепродуктов.



Пенофенопласты,
пенополиуретаны.

Герметизация трещин в
вентилируемых штреках
угольных шахт и подземных
рудников.
Закрепление горных
выработок и осыпей.

Открытопористый
пенополивинилхлорид.

Амортизационные и
вибродемпфирующие
прокладки в шахтерских
касках, шлемах и рукавицах
для работающих с отбойными
молотками.
Звукопоглощение в
вентиляционных глушителях и
глушителях всасывания
газодинамических установок.

Пенополиизоцианурат,
пенополиуретаны.

Изоляция обогреваемых
резервуаров и трубопроводов
для транспортировки вязких
нефтепродуктов.

Интегральные
пенополиуретаны.

Шаровые поршни для очистки
нефтетрубопроводов.

Карбамидные пены.

Дренаж болотистых почв.
Удержание влаги в почвах.
Гашение скорости и
сокращение длины пробега
самолетов при аварийной
посадке.



	<p>Локализация и тушение пожаров.</p> <p>Предотвращение промерзания почвы при внезапных заморозках.</p> <p>Искусственная почва.</p> <p>Имитация снега.</p>
<p>Пенополиуретаны, пенополистирол.</p>	<p>Структурирование тяжелых грунтов, улучшение проходимости болотистых и укрепление песчаных почв.</p>
<p>Пенополивинилхлорид, пенополиуретаны.</p>	<p>Заменитель гигроскопической ваты в санитарных салфетках при лечении ожогов, гнойных ран, язв и пролежней.</p>
<p>Пеножелатин.</p>	<p>Кровоостанавливающее средство.</p>
<p>Пенополиэтилен, пенополиуретаны.</p>	<p>Ортопедическая обувь.</p>
<p>Пенополивинилформаль</p>	<p>Абразивные круги для тонкой шлифовки и полировки.</p> <p>Поглощение воды и ее паров в системах жизнеобеспечения и кондиционерах.</p>
<p>Пенополиуретан.</p>	<p>Средства маскировки военной техники.</p>



	Сооружение временных взлетно-посадочных аэродромных полос.
Пенополистирол, пенополиуретаны.	Тара и упаковка для перевозки вин, пива, битой птицы, яиц и других сельскохозяйственных продуктов.
Синтактные пеноматериалы.	Рули для шлюпок и прогулочных катеров.
Открытопористые пенополиэтилен пенопропилен	Фильтры очистки и биологических растворов и других жидкостей.



РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин, А.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров / А.А. Берлин, Ф.А. Шутов. –М.: Наука, 1980. –504 с.
2. Берлин, А.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров /А.А. Берлин, Ф.А. Шутов. –М.: Химия, 1978. –296 с.
3. Энциклопедия полимеров. –М: Советская энциклопедия, 1972. –Т. 1-3.

